LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e]. — II[e] PARTIE

SOIXANTE-ET-UNIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

Du Docteur QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTE-ET-UNIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1904

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe. — IIe PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE DR G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe — IIe PARTIE

Livraison 751 JUILLET **Année 1904**

RADIOACTIVITÉ ET MATIÈRE

Par **Clément Winkler** (1).

Avec la découverte des phénomènes de la radioactivité un nouveau champ s'ouvre à l'activité des chercheurs, non seulement dans le domaine de la physique mais avant tout dans celui de la chimie, champ plus original et plus plein de promesses que l'on ne pourrait le penser. On se trouve en face d'une source d'énergie d'une durée illimitée, qui semble se produire d'elle-même sans que l'on puisse pressentir quelle est son origine ; les manifestations extérieures auxquelles on assiste ne ressemblent à rien de connu ni par leur nature ni par leur apparence. Devant les substances radioactives on croirait que les anciens éléments sont l'objet de transmutations et qu'ils jouissent d'une nouvelle manière d'être. Ces substances ont comme représentant le plus digne d'attention le radium, ainsi nommé par celui qui le découvrit ; ce corps a été considéré comme un élément chimique nouveau et, reconnu comme tel, il figure dans la liste de la commission des poids atomiques pour 1904.

En ce qui concerne les autres substances radio-actives connues jusqu'ici, nous avons des données plus indéterminées. L'existence du polonium (2), trouvé par M. et Mme Curie, est restée discutable quelque temps, mais il semble devoir revivre dans le tellure radioactif de Marckwald (3). Au sujet du plomb radioactif, on a fait beaucoup de recherches très intéressantes (4), principalement au point de vue chimique, mais ces recherches, tout en laissant de côté les objections élevées par Giesel (5), n'ont pas été poussées encore assez loin pour que l'on puisse indubitablement regarder, ce corps comme un nouvel élément. Il en est de même de l'actinium (6) et des autres substances radio-actives que l'on a rencontrées dans le groupe du cérium et de l'yttrium.

Ce manque de certitude s'explique quand on réfléchit que pour la conduite de ces recherches on n'a eu que des quantités très restreintes de matière pure ou simplement enrichie, ce qui n'a pu qu'augmenter les difficultés de l'étude chimique. Mais par suite de l'intérêt de premier ordre que présente l'étude suivie des phénomènes presque énigmatiques de la radioactivité, soit vis-à-vis de la plaque photographique, soit à l'égard de l'électroscope et de l'écran phosphorescent, les moyens d'obtention par voie chimique de la substance en question furent laissés au second plan ; toutefois, on ne les abandonna pas sans leur accorder de l'attention, mais on ne s'y intéressa pas dans la même mesure que lorsqu'il s'agit d'établir la nature propre des éléments nouvellement découverts.

Avec un traitement très simple de la matière radifère on a pu arriver à la rapprocher du baryum. Au cours des manipulations on est arrivé, en utilisant les différences de solubilité, à faire des fractionnements qui ont permis d'avoir un spectre propre au radium. Si pourtant on doit attacher une importance décisive à la réaction spectrale, on doit provisoirement en rester là.

---

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXVII, **1904**, 1655.
(2) *C. R.*, CXXVII, 175.
(3) *Ber. d. d. chem. Ges.*, XXXV, **1902**, 2285 et 4329 ; XXXVI, **1903**, 2662.
(4) K. A. Hoffmann et E. Strauss, *Ber. d. d. chem. Ges.*, XXXIII, **1900**, 3126 ; XXXIV, **1901**, 8, 907, 303, 39-70. — K. A Hoffmann, A. Korn et E. Strauss, XXXIV, **1901**, 407. — K. A. Hoffmann et V. Wolff, XXXV, **1902**, 1453 ; XXVI, **1903**, 1040.
(5) *Ber. d. d. chem. Ges.*, XXXIII, **1900**, 3569 ; XXXIV, **1901**, 3772.
(6) *C. R.*, CXXIX, 593 ; CXXX, 906.

Une substance que l'on a retirée d'une matière aussi complexe que les résidus du minerai de Joachimsthal, en aussi petite quantité, peut être considérée comme pouvant prêter à l'erreur. Entre le spectre d'étincelles de Demarcay et le spectre de flammes de Giesel ([1]) il y a peu de concordance et les lignes rouge orangé du spectre du bromure de radium, ainsi que la coloration rouge que ce sel communique à la flamme, peuvent très bien être attribuées à un résidu étranger de métaux alcalino-terreux. D'ailleurs les combinaisons du radium ne sont ni assez étudiées ni connues en assez grand nombre, on n'a pas de notions sur ses réactions propres. Pour son élévation au rang d'élément, on n'a, à proprement parler, que de la détermination de son poids atomique et l'élévation de ce dernier amène à conclure que ce corps se rapproche du baryum et prend place parmi les métaux alcalino-terreux.

Le plomb radioactif, au point de vue chimique, a été plus étudié que le radium sans que l'on puisse établir entre ses réactions et celles du plomb ordinaire une différence bien nette ([2]). La détermination du poids atomique du plomb radioactif a été faite en dosant la teneur en acide sulfurique du sulfate de ce métal. On a trouvé une teneur en SO^4 de 41,35 %, tandis que le sulfate de plomb ne contient que 31,71 % de SO^4.

De ce résultat on a déduit que le plomb radioactif devait être tétravalent comme le thorium et l'uranium, avec un poids atomique de 260,2, tandis que le plomb n'a qu'un poids atomique de 206,9. La justesse de la détermination semble jusqu'ici douteuse parce que le sulfate qui a servi aux déterminations a été chauffé, non jusqu'à l'apparition de vapeurs acides, mais, seulement à 400°-420°. A une température aussi peu élevée on n'arrive pas, comme l'indique l'expérience, à éliminer complètement l'acide libre et l'on n'a pas à être surpris si la teneur en acide sulfurique du sulfate étudié a été trouvée plus élevée que celle du sulfate de plomb. Le poids atomique du plomb radioactif ne peut pas bien se déduire ainsi et l'hypothèse, faite à la suite d'autres déterminations de l'acide sulfurique effectuées avec les mêmes causes d'erreur, que l'on avait découvert l'homologue du manganèse (l'Ekamanganèse tant cherché de Mendelejeff) et de l'étain est bien peu solide.

En général, toutes les recherches si remarquables sur la radioactivité faites au point de vue chimique ne peuvent pas toujours être considérées comme suffisantes. Même les résultats des fractionnements doivent être examinés avec attention parce qu'ils peuvent facilement donner sujet à des erreurs. Lorsque la découverte de l'analyse spectrale vint attirer l'attention du monde, comme celle de la radioactivité le fait aujourd'hui, on crut sérieusement avoir dédoublé le calcium parce que l'on était arrivé à reporter la raie verte du spectre donné par une précipitation fractionnée du calcium dans une partie antérieure ; les minéralogistes même commencèrent à tirer de ces observations des déductions sur la variété des formes du spath. Des erreurs analogues, sûrement pardonnables, peuvent se glisser dans d'autres cas, sur lesquels je ne veux pas porter de jugement ; cela peut avoir lieu dans le traitement des substances radioactives par voie de fractionnement.

On pourrait cependant se demander si cela est justifié de supposer un nouvel élément dans une substance seulement parce que cette dernière est radioactive. Ce serait très extraordinaire si chacun des corps nombreux, reconnus depuis longtemps comme élément, dans lesquels se manifeste la radioactivité se montrait de même comme un compagnon d'une si parfaite homologie chimique. Plusieurs raisons fondamentales parlent contre une semblable hypothèse, tout en laissant de côté qu'elle est en contradiction avec la notion, non encore modifiée, de la nature des éléments et surtout avec l'expérience. L'uranium, un élément qui, dans le cas présent, est tout à fait typique, a pu être séparé par Crookes ([3]) en deux fractions, l'une active et l'autre inactive, par simple traitement de l'azotate hydraté par l'éther ou par cristallisation fractionnée ou enfin par décomposition fractionnée au moyen de la chaleur ; ces deux fractions n'offraient aucune différence au point de vue chimique. Béla von Lengyel ([4]), qui met en doute l'existence du radium, a rendu actif du baryum en chauffant son azotate avec de l'azotate d'uranyle et Henri Becquerel ([5]), en précipitant une solution de chlorure de baryum additionnée de chlorure d'uranyle par l'acide sulfurique, a obtenu du sulfate de baryte très actif pendant que l'activité de l'uranium subissait une diminution en même temps. K. A. Hoffmann et E. Strauss ([6]) ont obtenu aussi des fractions inactives en partant de combinaisons actives de l'uranium ; il leur est arrivé, d'autre part, d'enlever son activité à de l'uranium au moyen de combinaisons du baryum ou du bismuth. Les recherches de Debierne ([7]) sont particulièrement intéressantes ; en suivant

(1) *Ber. d. d. chem. Ges.*, **1902**, XXXV, 3608.
(2) K. A. Hoffmann et E. Strauss, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **1901**, XXXIV, 8 et 907.
(3) *Proceedings of the Royal Society of London*, LXVI, 409 ; *Chem. Centralblatt*, **1900**, II, 364.
(4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXIII, **1900**, 1237.
(5) *C. R.*, CXXXI, **1900**, 137.
(6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXIII, **1900**, 3126 ; XXXV, **1902**, 1453.
(7) *C. R.*, CXXXI, **1900**, 333.

des méthodes de travail analogues pour étudier l'actinium il a pu arriver à la possibilité de rendre actives les combinaisons du baryum de telle manière qu'elles ne présentent qu'une légère différence avec celles du radium par ce fait qu'elles ne donnent aucun spectre du radium et, qu'avec le temps, elles laissent constater la cessation de leur activité. Le baryum activé doit se placer, par suite de ses propriétés, entre le baryum et le radium ; son chlorure, comme celui du baryum, est luminescent à l'état anhydre et se laisse séparer par fractionnement en une partie active et une autre fraction moins active.

Par induction seule toutes les observations étonnantes de ce genre se laissent à peine expliquer. Aussi l'objection soulevée par Giesel [1] contre Béla von Lengyel, que l'activité apportée au baryum devait être attribuée à la présence de radium dans le sel d'uranium employé, ne tient pas debout parce que, comme on l'a montré, on est arrivé au même résultat dans d'autres circonstances et d'une manière encore plus intense.

Et que doit-on dire au sujet des prétendues émanations des éléments radioactifs, de leur instabilité, de leur destruction avec dégagement d'hélium et de la destruction des éléments eux-mêmes ? Jusqu'à maintenant nous n'avons jamais eu la preuve que les éléments à poids atomiques élevés, auxquels appartiennent l'or et le platine, pouvaient être des polymères d'éléments à poids atomique moins élevé et se décomposer en ces éléments. Le terme d'élément garde toute sa valeur jusqu'ici et il faudrait des recherches expérimentales autres que celles faites jusqu'ici pour lui porter atteinte. De jour en jour on voit que la radioactivité parait être extraordinairement répandue et que cette observation conduit à se demander s'il ne se peut pas que ce soit un phénomène d'ordre physique qui soit lié à la matière sans avoir pourtant une influence chimique ; quelque chose de comparable au magnétisme de la pierre d'aimant qui, comme on le sait, peut s'élever, se transmettre, s'annihiler et reparaître à nouveau en présentant des manifestations d'énergie indépendantes de la substance, sans que l'on ait jamais pensé que dans l'oxyde de fer magnétique, il y ait un autre élément que dans l'oxyde de fer non magnétique. L'idée d'une différence dans la matière n'est même venue à personne quand Fr. Heusler [2] arriva, en partant de métaux non magnétiques comme le manganèse, l'étain, l'aluminium, l'antimoine, à préparer des alliages magnétiques. Aussi, en ce qui concerne la radioactivité, on arriverait à abandonner l'hypothèse d'une différence matérielle si les résultats obtenus par F. Richarz et Rudolf Schenck [3] devaient rester sans rencontrer de contradictions ; l'oxygène à la longue devient radioactif, par ozonisation, de telle sorte qu'il agirait sur la plaque photographique, la blende de Sidot (probablement celle-là seule) serait illuminée et, tout comme le radium, dégagerait de la chaleur.

Dans ce vertige du radium qui règne sur le monde en ce moment et qui se fait sentir, non à un moindre degré, aussi dans les cercles profanes, il y a quelque chose d'humiliant pour le chimiste dans ce fait que, depuis presque six ans que le radium a été découvert, il n'y a eu rien d'autre à enregistrer si ce n'est qu'il ressemble au baryum à s'y méprendre, qu'il possède un poids atomique plus élevé que lui et qu'il rayonne de lui-même, sa plus étonnante propriété. L'entité chimique du radium est encore presque inconnue et elle revient souvent en question dans les parages des localités pouvant renfermer de la pechblende dont on a rêvé une exploitation rémunératrice pour l'industrie du radium de l'avenir. Etant donné l'état de nos connaissances l'extraction des substances radioactives est donc liée à celle de l'uranium. Ceci est surprenant au plus haut point et en même temps peu compréhensible en supposant dans ces substances la présence d'éléments particuliers. Car si la provenance simultanée de certaines matières fondamentales n'est pas tout à fait inusitée et peut s'expliquer par leur position dans le système, par leur valeur, l'isomérie de leurs combinaisons et d'autres analogies, on ne rencontre nulle part un pareil exclusivisme, comme celui qui se présente dans ce cas. Le thorium fait peut-être une exception, G. F. Barker [4] lui attribue pour le moins une radioactivité indépendante de sa présence simultanée avec l'uranium. K. A. Hoffmann et F. Zerban [5] sont cependant d'un avis opposé et F. Zerban [6] croit également avoir pu prouver une faible teneur en uranium dans les sables monazités considérés auparavant comme exempts d'uranium. Seulement la méthode de recherche dont il s'est servi, celle de Laube [7], n'est pas exempte d'objections ; elle a été établie à l'origine non pas en vue de recherches analytiques, mais bien pour le traitement de résidus d'uranium.

La matière première employée pour la production du radium et d'autres substances radio-

---

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXIII, **1900**, 1665.
(2) *Schriften der Gesellschaft zur Beforderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg*, XII, **1904**, 255 et *Zeits. ang. Chem.*, **1904**, 260.
(3) *Sitzungsberichte der Königlichen Preussichen Akademie der Wissenschaften*, **1903**, LII, **1904**, II.
(4) *Chemiker Zeitung*, **1903**, 522.
(5) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXV, **1902**, 531 ; XXXVI, **1903**, 3093.
(6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXVI, **1903**, 3911.
(7) *Zeits. ang. Chem.*, **1889**, 575.

actives provient principalement des résidus du traitement de la pechblende dans la fabrique impériale et royale de Joachimsthal qui s'occupe, en Autriche, de l'uranium. Ce résidu est celui que donne la dissolution dans l'acide sulfurique étendu du minerai, après grillage, traitement par le carbonate de sodium et l'acide azotique et lavage à l'eau. Il est formé d'une sorte de gangue, de silice, d'oxyde de fer, de sulfate basique du même métal, de sulfate de plomb ; il renferme aussi encore un peu de bismuth et d'argent. Ce résidu forme 40 °/₀ environ du poids du minerai traité et l'on peut évaluer que les résidus accumulés pendant les cinquante années d'existence de la fabrique de Joachimsthal formaient 150 à 200 tonnes. Sa teneur totale en substances radioactives est difficile à évaluer, encore pourrait-on supposer des grammes pour le radium et les fractions de grammes pour le tellure.

Le résidu en question possède 4 à 5 fois l'activité de l'uranium métallique. Une tonne de ces résidus ont donné à Mme S. Curie 10 à 20 kilogrammes de sulfate brut ayant une activité 30 à 60 fois plus grande que le métal et 8 kilogrammes de chlorure de baryum radifère ayant une activité aussi élevée. De cela, il semble résulter que l'augmentation de la radioactivité ne suit pas la même allure que l'enrichissement en combinaisons barytiques mais qu'elle lui reste inférieure. Il ne semble donc pas se produire une échelle sûre de comparaison pour l'accroissement de la teneur en radium. Même un chlorure amené par cristallisation fractionnée à avoir 3 500 fois l'activité de l'uranium doit être formé surtout de chlorure de baryum, car le poids atomique du métal de la matière n'est que de 140, donc pas beaucoup plus élevé que celui du baryum. Quant à l'activité du chlorure de radium présumé pur, mais renfermant encore toujours un peu de baryum, nous n'avons pas de données sur elle, les meilleures préparations de radium doivent être de 50 000 à 100 000 fois plus actives que l'uranium (1).

Une question se pose avant tout. Sous quelle forme le radium est-il contenu dans la pechblende et dans le résidu que forme celle-ci lors de sa dissolution ? Dans ce dernier on le considère comme tout entier à l'état de sulfate et, dans le premier cas, il est vraisemblablement aussi sous le même état, car la barytine accompagne ordinairement la pechblende. Comme la solubilité des sulfates des métaux alcalino-terreux diminue en même temps que le poids atomique s'élève, le radium devrait former comme terme le plus élevé du groupe le sulfate le moins soluble. De celà et de l'isomorphisme des combinaisons du baryum et du radium on peut conclure que la barytine qui accompagne la pechblende est le corps qui apporte le radium dans le minerai de Joachimsthal. Maintenant William Crookes (2) n'a pu montrer de radioactivité dans aucun des échantillons de barytine qu'il a essayés et cela est d'autant plus extraordinaire, s'il n'a pas trouvé parmi eux le métal de Joachimsthal, que l'on ne peut supposer, d'après les expériences faites jusqu'ici sur la provenance simultanée et le remplacement individuel des éléments, que le radium, à l'encontre du calcium et du strontium, ne peut se rencontrer dans les composés du baryum, si vraiment c'est un élément individuel qui se place à la suite du baryum. Mais y a-t-il de la barytine radifère ? On retrouverait sa teneur en radium dans le chlorure fabriqué avec ce minéral et l'on pourrait, même s'il n'y en avait que de très faibles quantités, très facilement le concentrer par des cristallisations fractionnées. Les essais faits par Mme S. Curie sur 50 kilogrammes de chlorure commercial n'ont pas été couronnés de succès.

Mais alors même si le radium devait, dans la manière dont il se présente, être lié à l'uranium, pour des causes inconnues actuellement, on devrait le rencontrer dans l'Erzgebirg en plus grande quantité. En dehors des gîtes actuels de pechblende comme ceux de Joachimsthal ou ceux que l'on a abandonnés à Johanngeorgenstadt, Schneeberg, Annaberg et Freiberg, on rencontre en cet endroit fréquemment des roches faiblement uranifères, principalement du granite, dont la teneur en urane se manifeste sur la plaque photographique par un léger voile de calcomanite ou d'uranocircite qui est visible même sur l'empierrement des routes.

Il ne paraît donc pas impossible dans chaque région où le bismuth est répandu de trouver une matière première d'où l'on puisse tirer les matières radioactives. En préparant ces dernières à l'état pur en plus grandes quantités on arrivera probablement à approfondir non seulement la radioactivité, mais à établir sans aucun doute l'existence d'éléments radioactifs ayant une individualité propre et des propriétés chimiques déterminées.

---

(1) O. Dammer, *Handb. d. anorg. Chem.*, IV, 952.
(2) *Proc. Royal. Soc. London*, LXVI, 409 ; *Chem. Centralblatt*, **1900**, II, 364.

SUR LA PRÉSENCE DE LA LÉCITHINE DANS LES VINS

Par **M. A. Rosenstiehl.**

Observations au sujet de la note de MM. Weirich et Ortlieb (1).

La lécithine est actuellement considérée comme l'aliment par excellence du cerveau et du système nerveux. Elle apporte dans notre organisme le phosphore nécessaire à sa constitution. Elaborée par les plantes qui en prennent les éléments dans le sol, on la trouve abondante dans les graines (2), dans la chlorophylle (3).

Elle se concentre dans le jaune d'œuf, dans le lait (4), et joue par conséquent dans la nutrition et dans le développement des êtres vivants un rôle important. Elle est à l'ordre du jour. En thérapeutique, elle succède aux glycérophosphates, dont elle dérive. Signaler dans les vins la présence d'une substance pareille, c'est produire en faveur de leur utilité pour l'alimentation un argument de première valeur. Cette intéressante observation est due à MM. Ortlieb et Weirich. En analysant un vin de liqueur, provenant de l'île de Thyra (des Cyclades), ils y ont constaté une proportion inusitée de phosphates, dont 1/8 environ se trouve à l'état de combinaison organique que les auteurs croient pouvoir considérer comme étant de la lécithine. L'état actuel de la science les y autorise. Ils concluent logiquement de leurs expériences que ce vin est un tonique, et doit être préféré à d'autres moins riches en combinaisons phosphoriques. Ils pensent qu'il est utile de doser la lécithine dans les vins destinés à l'alimentation des malades, ou dont on veut se servir pour préparer des vins médicinaux, et de donner la préférence à ceux qui en contiennent le plus. Ces conclusions sont parfaitement justifiées, la dose de lécithine trouvée par litre étant importante, et on ne peut que féliciter les auteurs de leur découverte, de son résultat et de leurs conclusions.

Il n'est pas possible cependant d'en dire autant de la fin de leur mémoire.

Se basant sur un fait dont l'interprétation est critiquable, donnant à un fait unique une ampleur qui n'est pas justifiée, ils font une hypothèse qui les amène à conclure que le chauffage des moûts et des vins a pour effet de détruire la lécithine qui y est contenue ; qu'alors ces vins cessent d'être fortifiants, et que les antialcoolistes sont bien autorisés à considérer de pareils vins comme n'ayant d'autre valeur que celle d'un mélange d'eau et d'alcool.

En lisant ces conclusions si affirmatives, on pourrait croire que les auteurs ont constaté la présence de la lécithine dans un vin avant sa chauffe, et qu'ils n'en ont plus trouvé après sa pasteurisation ; qu'ils ont dosé la lécithine dans un moût de raisin blanc. Il n'en est rien. Le seul vin où la lécithine ait été dosée, c'est le vin de Thyra, qu'eux-mêmes considèrent comme une exception. Dès lors, leurs conclusions ne reposent pas sur une base expérimentale et ne peuvent s'appliquer à la pasteurisation ni au chauffage des moûts, condamnés par eux. Ces deux procédés ne sont guère atteints et il n'y a nullement lieu de présenter leur défense : les services qu'ils rendent les défendent suffisamment.

Mais le travail des auteurs soulève une question d'intérêt général, celle de nos connaissances sur les principes toniques existant dans les vins, en dehors de l'alcool, et auxquels les vins doivent la qualité d'être un des aliments les plus utiles à l'humanité.

Les auteurs nous ont nommé personnellement, comme l'initiateur du procédé de vinification par le chauffage des moûts. Nous revendiquons effectivement cette qualité. Et en nous nommant pour condamner le procédé en question, ils nous autorisent à examiner les données expérimentales de leur travail, et à les comparer aux conclusions qu'ils en tirent eux-mêmes. Cet examen nous donnera l'occasion de résumer l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet et de faire ressortir les lacunes qui y existent encore.

1) Après avoir expliqué que ce sont les vins naturellement les plus riches en alcool et en phosphates, qui se trouvent dans les meilleures conditions pour être les plus riches en lécithine, les auteurs soulignent la proposition suivante : « Dorénavant surtout nous pourrons dire que la lé- « cithine et *elle seule* est le produit le plus important et le *seul* vraiment actif de tous les corps « qui entrent dans la composition du vin ».

En lisant ce passage si décidément affirmatif, on pourrait conclure que la composition de l'extrait sec des vins nous est désormais entièrement connue.

S'il en était ainsi le travail des auteurs nous eut fait connaître le dernier principe immédiat encore à découvrir, et les travaux des chimistes seraient arrivés à une conclusion définitive. Mais on sait qu'il n'en est pas ainsi et que près de la moitié du poids de l'extrait sec est formée de substances dont nous ne connaissons ni la nature ni les propriétés.

(1) *Moniteur scientifique*, t. XVIII, p. 197, mars 1904.
(2) E. Schulze et A. Likiernik. — *Deut. chem. Ges.*, t. XXIV, p. 71.
(3) Stocklusa. — *Deut. chem. Ges.*, t. XXIX, p. 2761, 24 déc. 1896.
(4) Burow. — *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXX, p. 495-507.

Pour un vin renfermant par exemple trente grammes d'extrait sec il y en a au moins douze que nous ne pouvons définir. Les 350 milligrammes de lécithine dont le travail des auteurs autorise à admettre la présence dans un litre de vin de Thyra ne forment dans le cas le plus favorable que la trentième partie du déficit.

On ne saurait dès lors affirmer que parmi les corps inconnus, il ne puisse s'en trouver d'autres possédant quelqu'importance pour notre organisme. Tout ce qu'il est permis de dire sur ce sujet, c'est que dans l'état actuel de nos connaissances, on peut admettre que la présence de lécithine dans un vin peut contribuer à le rendre fortifiant.

Il n'est pas démontré que la présence de la lécithine soit générale dans les vins. Les auteurs la considèrent comme probable, et la nient dans les vins obtenus par le chauffage des moûts. Ce n'est pas l'expérience qui les guide dans leurs opinions, mais seulement le raisonnement. Parlant de ces derniers vins, ils disent (1) p. 200. « Le procédé Rosenstiehl ne détruit pas la lécithine, « puisque le moût n'en renferme pas ; mais il empêche la lécithine des pépins d'entrer en solu- « tion dans le vin, du moment que les pulpes et les pépins sont séparés du moût. »

Nous sommes heureux de pouvoir rassurer les auteurs au sujet des pulpes et des pépins dont ils regrettent l'absence. On sait que dans le cas de raisins rouges, la vendange tout entière est chauffée, égrappée ou non, ainsi que cela se trouve décrit dans notre brevet du 30 juillet 1895 et que cela a été souvent publié depuis. En opérant ainsi, nous avons pour but de dissoudre tout ce que le jus de raisin chaud peut dissoudre dans ces conditions. Le contact dure de 36 à 48 heures, temps suffisant pour obtenir des moûts d'une belle couleur rouge, que nous faisons ensuite fermenter.

Si le pépin est une source de lécithine pour le vin, au même titre qu'il est une source de tannin, assurément ce principe pourra entrer en solution.

Quant aux vins blancs, on sait que le moût ne reste en présence des pulpes et des pépins que le temps indispensable pour le pressurage ; ceci dans le but d'avoir des vins peu colorés. Si cette pratique empêchait la lécithine de se dissoudre, aucun vin blanc ne pourrait en contenir et nos vins faits avec moûts blancs chauffés se trouveraient en bonne compagnie.

Mais il est permis de penser que le rôle du pépin comme fournisseur de lécithine est modeste, et nous en trouvons la preuve dans le travail même des auteurs.

3 En effet, ils ont haché des raisins de Thyra (probablement des raisins secs) de manière à écraser les pépins, et les ont fait fermenter.

Dans le vin obtenu l'acide phosphorique a été dosé. L'augmentation en phosphore total a été insignifiante :

	Vin de Thyra	Vin de raisins hachés
Quantité d'acide phosphorique	0,095 °/0	0,0966 °/0

La division des pépins, leur macération prolongée dans le moût en fermentation n'a guère augmenté la richesse en acide phosphorique. Ceci était déjà une indication.

Mais voici un rapprochement de chiffres, qui démontre que le pépin même dans le cas du vin de Thyra, ne saurait être l'unique source de la quantité de lécithine trouvée dans ce vin.

D'après les auteurs ce pépin contient une quantité d'acide phosphorique en combinaison organique, représentée par 0,2858 gr. de lécithine dans 100 grammes de matière desséchée, quantité égale à celle contenue dans 810 centimètres cubes de vin. C'est-à-dire qu'il faudrait 133 grammes de pépins secs par litre de moût, en supposant que toute la lécithine puisse entrer en dissolution. Mais nous avons vu — les auteurs le démontrent — qu'il n'en est pas ainsi même quand on écrase les pépins (ce qu'on ne fait pas dans la pratique de la vinification). Combien le raisin de Thyra contient-il de pépins secs par litre de moût ? Nous ne le savons. Mais on sait que, par exemple, le raisin de Bourgogne (gamay ou pinot) contient en tout pulpe sèche et pépins, quarante ou cinquante grammes par litre de moût. Ces chiffres sont très loin de ceux qu'il faudrait d'après les expériences de MM. Ortlieb et Weirich.

On serait ainsi conduit à admettre que le jus de raisin contient de la lécithine sinon en dissolution du moins en suspension, ce qu'il serait intéressant de constater.

Ces rapprochements de chiffres ne permettent plus d'admettre que la lécithine ne saurait exister dans le moût qui n'a pas eu le contact des pépins. C'est-à-dire les vins blancs.

C'est ici surtout que nous devons regretter l'absence de toute analyse directe.

4) Que faut-il penser de l'action de la chaleur sur la lécithine ? A ce sujet les auteurs s'expriment ainsi :

« En chauffant ces vins nous *détruisons* la lécithine, puisqu'elle se décompose déjà à une tem- « pérature un peu supérieure à 50°C. »

En formulant ainsi leur opinion sur l'instabilité de la lécithine, les auteurs sont surtout influencés par un résultat négatif qu'ils ont constaté, en dosant le phosphore organique dans un

(1) *Moniteur scientifique, loc cit.*, p. 200.

extrait sec obtenu à 80°, comparativement à un extrait desséché à 50°C seulement. Ils n'ont plus trouvé de phosphore organique dans le premier cas. Mais ici ils ont changé deux conditions à la fois ; non seulement ils ont chauffé à 80°, mais ils ont additionné ce vin de carbonate de chaux. Ce n'est plus alors l'action de la chaleur seule qu'il est possible d'envisager, mais celle d'une combinaison calcaire, bien connue pour favoriser la production de phosphates insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Indépendamment de cela, il est bien connu que la lécithine est sensible à la chaleur, mais seulement à l'état concentré, telle qu'on l'obtient par évaporation de sa dissolution, pour les besoins de l'analyse.

Elle manifeste, au contraire, une résistance suffisante en solution étendue, ce qui serait le cas des vins et des moûts.

Nous pouvons nous en convaincre en examinant ce qui se passe pour le lait — à défaut de données relatives au vin.

MM. Bordas et Raczkowski [1] ont chauffé le lait dans les diverses conditions que l'on rencontre dans la pratique culinaire. Ils ont dosé avant et après la chauffe, la lécithine ; nous sommes ainsi fixés sur la résistance de cette dernière à la chaleur.

Si on chauffe le lait pendant 30 minutes à 60° à feu nu, la teneur en lécithine baisse de 14 %. Si on le chauffe à 95° au bain-marie la perte n'est plus que de 12 %; enfin à l'autoclave à 105-110° la perte est de 30 %.

Dans toutes ces conditions il y a perte, mais il n'y a pas destruction totale. Or, ces savants ont constaté la présence dans le lait de 0,250 gr. à 0,365 gr. de lécithine par litre. Le chiffre trouvé par MM. Ortlieb dans le vin de Thyra est de 0,352 gr. Nous avons donc pour point de comparaison des solutions à peu près équivalentes. Nous reconnaissons que malgré ces analogies de concentration il n'y a pas identité de conditions, car le lait est un milieu plutôt alcalin, tandis que le vin est un milieu franchement acide. Mais à défaut d'expériences sur le vin — que MM. Ortlieb et Weirich voudront sans doute entreprendre — nous sommes obligés de nous en contenter.

Toujours est-il que dans la pratique de la vinification on n'atteint jamais la température de 95°C, qui détruit 12 % de lécithine ; on ne travaille jamais à feu nu, et les durées de chauffe sont bien inférieures à 30 minutes. Tandis que ces conditions sont couramment réalisées dans la cuisson de nos aliments. Or, comme ceux-ci doivent une partie de leur valeur nutritive à la présence de la lécithine — qui est bien établie, alors que pour le vin en général elle est encore incertaine — tout ce que les auteurs disent de l'action néfaste de la chaleur sur le vin s'applique à plus forte raison à nos aliments, qu'il faudrait dès lors soigneusement éviter de faire cuire.

Cette considération seule montre ce qu'il y a d'insoutenable dans les conclusions de MM. Ortlieb et Weirich. Aussi ne retiendrons nous de leur travail que le fait capital, la présence de la lécithine dans un vin de liqueur naturel. Par comparaison avec les données de MM. Bordas et Raczkowski nous avons montré que ce vin de Thyra en contient autant que le bon lait. Et c'est là un résultat que les partisans de l'usage du vin doivent accueillir avec satisfaction.

(1) Bordas et Raczkowski. — *C. R.*, t. CXXXVI, p. 56 (5 janvier 1903).

SUR LA COMPOSITION DE QUELQUES BAINS POUR LA GALVANOSTÉGIE

Par **M. R. Namias.**

J'ai eu l'occasion d'étudier au point de vue chimique les plus importants bains pour la galvanostégie, dans le but d'obtenir des couches métalliques, belles et résistantes avec la plus petite dépense de force électrique.

Mon étude essentiellement chimique a été faite au moyen de piles, mais plusieurs de ces bains ont été ensuite appliqués en grand, et ont donné des résultats tout à fait correspondants à ce que j'avais obtenu au laboratoire.

Nickelage. — Pour le nickelage, après avoir essayé un grand nombre de recettes, au sulfate de nickel ammoniacal, au sulfate de nickel avec l'acide tannique et d'autres acides organiques sans obtenir des résultats bien satisfaisants et constants, je me suis arrêté à la composition suivante que je crois pouvoir recommander vivement.

Sulfate de nickel cristallisé	40 grammes
Chlorure d'ammonium	25 »
Acide borique	10 »
Acide citrique	10 »
Eau pour former	1 litre

Dans ce bain, le composé qui exerce une action très favorable est surtout l'acide borique. L'emploi de ce corps dans les bains de nickelage n'est pas certainement nouveau, mais personne n'a fait ressortir son importance considérable pour faciliter le dépôt régulier du nickel en lui con-

servant une belle teinte et un bon éclat. Selon mes expériences, il n'y a aucun bain de nickelage connu qui puisse être comparé pour la constance et la régularité d'action à celui où entre l'acide borique.

Argentage. — L'argentage est considéré comme un procédé très facile. Mais dans la grande industrie il présente quelque difficulté, surtout à cause des variations dans la composition qui se produisent dans l'usage prolongé. Le bain qui est surtout conseillé est obtenu en dissolvant du cyanure d'argent récemment précipité dans une solution de cyanure de potassium. En effet, le bain fonctionne bien mais, selon mes expériences, on doit éviter d'employer un trop grand excès de cyanure. Je crois avoir pu établir que le cyanure double qu'on doit chercher à former de préférence correspond à peu près à la formule AgCy, 2KCy. On doit surtout chercher à éviter que le bain devienne trop alcalin par l'usage, ce qui nuit beaucoup à la régularité d'action. On peut y remédier facilement en y ajoutant de l'acide cyanhydrique ; mais pour éviter l'emploi d'un corps aussi dangereux, j'ai reconnu qu'on peut y ajouter de temps en temps un peu de cyanure de potassium et un peu de citrate de potassium monobasique en poudre, lequel ne décompose pas trop rapidement le cyanure comme le font les acides.

Cuivrage. — Le cuivrage sert surtout pour faciliter le nickelage ou l'argentage de certains métaux. Ainsi on ne pourrait pas facilement argenter directement des objets de fer ni nickeler des objets en alliages d'étain, etc.

Dans les recettes pour le cuivrage, j'ai toujours vu conseiller l'emploi, avec le sel de cuivre et le cyanure de potassium, du bisulfite de soude et d'un alcali. Or, il semble peu rationnel d'avoir recours à un produit d'une composition aussi variable comme l'est le bisulfite de soude quand le bain final doit être alcalin.

Voici les conditions chimiques qu'à la suite d'un grand nombre d'expériences j'ai cru pouvoir établir pour les bains de cuivrage : 1° les bains qui fonctionnent le mieux et qui sont utilisables pour tous les métaux sont ceux à base de cyanure ; 2° la quantité de cyanure ne doit pas être en trop grand excès, autrement le dépôt de cuivre est entravé et peut aussi être complètement arrêté ; 3° l'addition d'un sulfite est très avantageuse probablement parce qu'elle maintient le cuivre, au moins en grande partie, à l'état de sel cuivreux qui est beaucoup plus décomposable. J'ai trouvé toutefois que la chaleur produit un effet utile considérable, probablement parce qu'elle facilite la réduction ; 4° bien que cela ne soit pas nécessaire, il est toutefois utile que le bain final contienne un excès d'alcali mais seulement sous forme d'ammoniaque ou carbonate d'ammonium. Un excès de carbonate de soude, comme je l'ai vu souvent conseiller, est nuisible et peut aussi empêcher le dépôt ; 5° le sel de cuivre qu'on doit préférer est l'acétate. Et maintenant je donne ma recette :

On fait la solution A à chaud et on y ajoute la solution B en chauffant encore un peu.

A)	Acétate de cuivre neutre	30 grammes
	Sulfite de soude cristallisé	30 »
	Carbonate d'ammonium	5 »
	Eau	500 »
B)	Cyanure de potassium (98 99 %)	35 »
	Eau	500 »

Laitonage. — Le laitonage n'est pas un procédé très facile. La plupart des observations que j'ai présentées pour le cuivrage peut s'appliquer aussi au laitonage. La recette à laquelle je me suis rattaché après beaucoup d'expériences est la suivante :

Acétate de cuivre	50 grammes
Chlorure de zinc sec	25 »
Sulfite de soude cristallisé	250 »
Carbonate d'ammonium	35 »
Cyanure de potassium	110 »
Eau pour former	3 litres

Dorage. — Le meilleur bain est obtenu en précipitant une solution de chlorure d'or pur brun avec de l'ammoniaque et en dissolvant l'or fulminant dans une solution de cyanure de potassium à 1 %. Une fois la dissolution obtenue, on porte la liqueur à l'ébullition. La quantité d'or doit être au moins de 1 gramme par litre. Si l'on veut une dorure rouge, on ajoute 0,5 gr. d'acétate de cuivre pour chaque gramme d'or.

Platinage. — Le sel qui mérite la préférence pour le platinage est le chloroplatinite de potassium $PtCl^2$, 2KCl. On peut employer le sel qu'on trouve dans le commerce dissous simplement dans l'eau ; au moins 2 grammes de sel de platine dans 1 litre d'eau.

On peut aussi employer la solution de chlorure platinique chauffée préalablement longtemps avec de l'oxalate neutre de potassium pour réduire en grande partie le chlorure platinique en chlorure platineux.

Aciérage. — On peut employer tout simplement le bain suivant :

Sulfate ferreux pur cristallisé	40 grammes
Chlorure d'ammonium	100 »
Eau	1 litre

Mais avec ce bain on a un dépôt de sels basiques de fer surtout à l'anode qui gêne beaucoup le bon fonctionnement. J'ai constaté qu'on y remédie très bien en ajoutant 100 grammes de citrate d'ammonium qui, comme on sait, empêche la précipitation d'oxyde ferrique et de sels basiques de fer.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

L'emploi de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires des forges.

Par **M. R. Fried.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 176.)

Un chimiste employé dans la métallurgie du fer éprouve souvent quelques difficultés à dissoudre rapidement les produits qu'il doit analyser. A ce point de vue, les fers spéciaux et le ferrosilicium sont surtout peu commodes. Je me suis donc décidé à publier quelques procédés que j'ai eu l'occasion de mettre en pratique.

Analyse du ferrosilicium. — L'analyse complète du ferrosilicium est surtout rendue difficile par les difficultés que présente sa solubilisation.

Détermination du phosphore. — Cette détermination s'effectue jusqu'ici en dissolvant d'abord le ferrosilicium par l'eau régale, par l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse ou par l'acide bromochlorhydrique.

Cette dernière méthode est la plus convenable et m'a servi de terme de comparaison. On opère comme il suit : On dissout, en 6 ou 8 heures, 1 gramme de substance finement pulvérisée par l'acide bromochlorhydrique chaud, on évapore, on calcine pour séparer la silice, on reprend par l'acide chlorhydrique concentré et on filtre. On évapore le filtratum avec de l'acide nitrique jusqu'à consistance quasi sirupeuse, et on précipite par le molybdate d'ammonium en présence de nitrate d'ammonium. On maintient 1 heure à 40°-50°, et on filtre. Le précipité est dissous sur le filtre par de l'ammoniaque, le liquide obtenu est évaporé, puis chauffé jusqu'à élimination de l'ammoniaque dans une capsule tarée, et finalement pesé. En opérant le plus rapidement possible, la détermination dure au moins deux jours.

Or, j'ai trouvé que le ferrosilicium se dissout très rapidement dans l'acide nitrique additionné d'un peu d'acide fluorhydrique. Et je dirai tout de suite que toute l'opération peut se faire dans des récipients de verre. Je reviendrai sur ce point, signalant seulement qu'il suffit de quantités excessivement minimes d'acide fluorhydrique pour provoquer la solubilisation, de sorte qu'il ne peut agir sur le verre.

Voici le mode pratique de détermination du phosphore. On traite 1 gramme de ferrosilicium finement broyé par 25 à 30 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,2$) additionnés de 1 à 1,5 cc. d'acide fluorhrydrique pur. Le métal se dissout déjà à froid, et plus facilement à chaud. En 2 à 5 minutes, suivant le degré de finesse de la poudre, la dissolution est achevée ; il reste un résidu noir, peu dense. On ajoute alors au liquide bouillant une solution concentrée de permanganate, jusqu'à ce que les parois du récipient apparaissent rouges lorsqu'on agite le liquide : on chauffe alors jusqu'à ce que cette coloration disparaisse, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré pour dissoudre le peroxyde de manganèse, et on évapore à consistance sirupeuse. On dilue, filtre, reconcentre le filtratum et précipite l'acide phosphorique comme dans la méthode précédente.

On a trouvé ainsi :

TABLEAU I

Echantillon	Si °/o	P °/o	
		Méthode à l'acide fluorhydrique	Méthode à l'acide bromochlorhydrique
1.	10,5	0,335	0,351
2.	10,8	0,252	0,271
3.	11,3	0,262	0,280
4.	12,1	0,278	0,282
5.	12,1	0,255	0,268
6.	12,8	0,233	0,243
7.	13.3	0.253	0,272
8.	13,6	0,253	0,260
9.	14,2	0,262	0,277
10.	15,2	0,243	0,269
11.	14,3	0,271	0,297

Les résultats donnés par les deux méthodes ne sont pas concordants. Je craignis d'abord que la méthode à l'acide fluorhydrique ne fournit des chiffres trop élevés ; mais ce ne pouvait être le cas puisque les deux méthodes donnaient les mêmes résultats pour les fontes ordinaires. L'erreur provenait de la méthode à l'acide bromochlorhydrique, et résultait d'une oxydation incomplète du phosphore. Je

modifiais donc la marche de cette méthode en y introduisant une oxydation à l'acide nitrique et au permanganate après la dissolution. J'arrivais ainsi aux résultats du tableau II.

TABLEAU II

Numéros	Si $^0/_0$	P $^0/_0$		
		Méthode à l'acide bromo-chlorhydrique avec oxydation ultérieure	Méthode à l'acide fluorhydrique	
			Gravimétrique	Volumétrique
1	10,5	0,352	0,351	0,358
2	10,8	0,273	0,271	0,277
3	11.3	0,277	0,280	0,286
4	12,1	0,281	0,282	0,286
5	12,1	0,266	0,268	0,273
6	12,8	0,251	0,249	0,252
7	13,3	0,275	0,272	0,275
8	13,6	—	0,260	0,267
9	14,2	0,276	0,277	0,276
10	15,2	0,270	0,269	0,272
11	16,3	0,299	0,297	0,302
21	Silico Spiegel	0,369	0,372	—

J'ai à ajouter à ces résultats, qui sont typiques, que toutes les filtrations s'effectuent facilement et rapidement, qu'on fait plus de 10 déterminations en 6 heures, et que le résidu noir est absolument exempt de phosphore. L'emploi d'une proportion d'acide fluorhydrique supérieure à celle que j'ai indiquée est sans influence sur l'exactitude du dosage du phosphore. Mais on ne peut conseiller d'opérer ainsi, car alors la concentration du liquide donne lieu à une séparation plus abondante de sel — du fluosilicate de potassium, selon toute probabilité. — Dans ce sel non plus on ne peut déceler le phosphore ; il est presque insoluble dans l'eau et reste sur le filtre.

Dans la 3e colonne du tableau II on a indiqué les résultats obtenus par titrage du phosphomolybdate à la soude et à l'acide sulfurique. Ce procédé est tout à fait approprié pour les analyses de fabrication ; il raccourcit la durée de l'analyse de 2 à 2 heures et demie.

Manganèse. — Le ferrosilicium se dissout aussi facilement dans un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique que dans un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique. On dissout donc 4 grammes de substance dans de l'acide chlorhydrique concentré additionné de 5 à 7 centimètres cubes d'acide fluorhydrique.

Pour une détermination exacte, on filtre après dissolution, lave le résidu à l'eau et à l'acide chlorhydrique, oxyde le filtratum à l'acide nitrique, évapore avec addition d'acide sulfurique et titre le manganèse par la méthode de Volhardt. Pour les analyses de fabrication, il suffit d'oxyder directement sans filtrer, de faire bouillir fortement et de titrer. On peut aussi dissoudre directement l'échantillon dans l'acide nitrique additionné d'acide fluorhydrique, mais alors il faut ajouter ce dernier réactif peu à peu pour que la réaction ne soit pas trop vive.

Cuivre. — On dissout 5 grammes de ferrosilicium dans de l'acide chlorhydrique concentré additionné de 6-8 centimètres cubes d'acide fluorhydrique, on filtre, on dilue fortement le filtratum et on précipite par l'hydrogène sulfuré. Le résidu insoluble de la dissolution a toujours été trouvé exempt de cuivre.

Fer. — On dissout à chaud 1 gramme de ferrosilicium dans de l'acide chlorhydrique concentré additionné de 1–1,5 cc. d'acide fluorhydrique. On filtre, lave le résidu à l'eau et à l'acide chlorhydrique, et on titre le fer par la méthode de Reinhardt ou après réduction par le zinc. Le résidu de la dissolution ne renferme que des traces de fer. On peut aussi titrer sans filtrer. Par addition d'une proportion plus forte d'acide fluorhydrique, il se sépare des sels qui sont assez facilement solubles dans l'eau.

Soufre. — L'ancienne méthode reste la meilleure.

Carbone total. — Le carbone total est dosé en attaquant le ferrosilicium par le chlore, puis on combure le résidu lavé à l'eau, soit par l'oxygène, soit par le mélange d'acides chromique et sulfurique. On obtient aussi des résultats satisfaisants en traitant le ferrosilicium finement pulvérisé par l'acide chromique, l'acide sulfurique et le sulfate de cuivre dans un ballon de Corléis.

Graphite. — On n'a pas, jusqu'ici, dosé exactement le graphite dans le ferrosilicium. Nous avons essayé d'utiliser l'acide fluorhydrique pour cette détermination. On dissout 2 grammes de métal dans 35 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,2$) et 3 centimètres cubes d'acide fluorhydrique. L'opération se fait à 60°. Après dissolution on dilue, on laisse reposer une 1/2 heure à chaud, on filtre sur de l'amiante calcinée, et on oxyde par le mélange d'acides chromique et sulfurique dans un ballon de Corléis. On trouva ainsi 1,09 $^0/_0$ de graphite pour 1,40 $^0/_0$ de carbone total.

Comme contrôle on effectua des analyses sur de la fonte ordinaire en la dissolvant par l'acide nitrique avec ou sans addition d'acide fluorhydrique. A cela près, les déterminations furent effectuées exactement d'après les indications de Ledebur.

TABLEAU III

Numéros	Sorte de fer	Graphite % Avec HFl	Graphite % Sans HFl
12.	Fer fondu	2,68	2,62
13.	Fer fondu	2,94	2,88
16.	Fer Bessemer	2,79	2,75
25.	Fer d'hématite	3,00	3,95

La différence entre les résultats obtenus par les deux méthodes est si faible qu'on ne pouvait espérer mieux. L'acide fluorhydrique n'influe donc pas sur la détermination du graphite dans le ferrosilicium ou le silicospiegel.

Les déterminations effectuées au moyen de l'acide chlorhydrique additionné de 3 centimètres cubes d'acide fluorhydrique donnent des résultats un peu plus élevés que ceux obtenus par dissolution nitrique. On observe du reste le même phénomène par dissolution à l'acide chlorhydrique seul.

La dissolution n'a pas été effectuée à l'abri de l'air. Nous n'avons pu encore déterminer ni si l'on obtient des résultats différents par dissolution dans un courant d'acide carbonique, ni si les valeurs un peu plus élevées obtenues lors de l'emploi de l'acide fluorhydrique sont dues à la production, sous l'influence de cet acide, de matières humiques à partir du carbone amorphe.

Pour l'analyse totale du ferrosilicium — à part le silicium pour le dosage duquel il faut dissoudre la substance dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse — on dissout le métal dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide fluorhydrique. On opère dans une capsule de platine. On évapore à sec au bain-marie, on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique, on dessèche, on calcine, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre puis on procède par les méthodes analytiques ordinaires. On a trouvé ainsi comme composition moyenne d'un ferrosilicium.

Carbone combiné	0,31 %
Graphite	1,09 »
Mn	2,42 »
Si.	13,67 »
P	0,26 »
S	0,024 »
Cu	0,10 »
Fe	82,05 »
Total	99,924 %

Détermination du phosphore dans les fers bruts ordinaires. — Ce n'est que pour la détermination du phosphore que l'acide fluorhydrique présente un avantage dans l'analyse des fers bruts ordinaires. Sans l'emploi de ce réactif et à cause de l'élimination de la silice, ce dosage est trop long pour être un dosage de fabrication. La méthode suivante est rapide.

On dissout 4 grammes de fer dans de l'acide nitrique ($d = 1{,}2$), on oxyde par le permanganate, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre l'oxyde de manganèse qui a pu se former, et l'on fait bouillir. On verse le liquide dans une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes, on complète au trait supérieur, on mélange, on filtre et l'on prend 25 centimètres cubes du liquide. On fait bouillir avec de l'acide nitrique et on précipite par le molybdate suivant la méthode usuelle.

Indépendamment du fait que, par suite d'une ébullition trop vive, il se sépare de la silice gélatineuse qui retarde ou arrête même souvent la filtration, on obtient pour plusieurs sortes de fer des résultats trop faibles. J'ai observé que les erreurs ne se produisent que lorsque le fer renferme plus de 1,5 % Si, et que dans ce cas elles proviennent d'une rétention mécanique par la silice gélatineuse. Dans ce cas aussi on évite toute erreur en ajoutant 1/2 à 1 centimètre cube d'acide fluorhydrique, le mieux une fois que la dissolution dans l'acide nitrique est terminée. Les filtrations s'effectuent alors rapidement et facilement; la durée d'une analyse gravimétrique est de 4 heures, celle d'une analyse volumétrique de 2 heures.

Les résultats expérimentaux ont été les suivants :

TABLEAU IV

Numéros	Sorte de fer	P % Par grillage	P % Méthode par HFl Gravimétrique	P % Méthode par HFl Volumétrique
12	Fer fondu	0,439	0,437	0,444
13	Fer fondu	0,232	0,232	0,238
14	Fer fondu	0,423	0,420	0,429
15	Fer puddlé	0,179	0,182	0,186
16	Fer Bessemer	0,230	0,229	0,232

Pour des déterminations rapides et très exactes, on peut dissoudre 1 gramme de métal dans de l'acide nitrique additionné de 5 à 6 gouttes d'acide fluorhydrique, oxyder par le permanganate, ajouter de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le peroxyde de manganèse et filtrer sans griller.

Quand on traite ainsi les fontes blanches, comme le ferromanganèse, le silicospiegel, le fer puddlé, il ne reste en général aucun résidu, de sorte qu'on peut précipiter directement la solution sans la filtrer.

Voici quelques résultats obtenus ainsi :

TABLEAU V

Numéros	Sorte de fer	Mn °/₀	P °/₀	
			Méthode par grillage	Méthode à l'acide fluorhydrique
22	Ferromanganèse	75,6	0,616	0,605
23	id.	71,3	0,295	0,298
24	Spiegel	13,0	0,218	0,213

Après ces recherches, je me suis demandé si le résidu noir de la dissolution avait une influence sur la détermination du phosphore, et je fis une série d'analyses de la façon suivante :

TABLEAU VI

Numéros	Sorte de fer	°/₀ de Phosphore			
		Méthode par grillage	Méthode à l'acide bromo-chlorhydrique	Méthode à l'acide fluorhydrique	
				Gravimétrique	Volumétrique
1	Ferrosilicium	—	0,352	—	0,394
2	id.	—	0,273	—	0,271
3	id.	—	0,277	0,274	—
4	id.	—	0,281	—	0,294
5	id.	—	0,266	—	0,277
6	id.	—	0,251	—	0,254
7	id.	—	0,275	0,269	—
9	id.	—	0,276	0,276	—
10	id.	—	0,270	0,269	—
11	id.	—	0,299	0,293	—
12	Fer fondu	0,439	—	0,439	—
13	id.	0,232	—	0,241	—
14	id.	0,423	—	0,420	—
15	Fer puddlé	0,179	—	0,183	—
16	Fer Desserme	0,230	—	0,233	—
17	Fer fondu	0,184	—	0,193	—
18	id.	0,178	—	0,189	—
19	id.	0,192	—	0,197	—
20	Fer anglais fondu	1,413	—	1,430	—
21	Silicospiegel	—	0,369	0,385	—

Je dissolvais 1 gramme de substance dans l'acide nitrique, j'oxydais par le permanganate, j'ajoutais un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre le peroxyde de manganèse formé, et j'évaporais à consistance sirupeuse. Je précipitais ensuite directement par le molybdate. On filtre au bout de 1/2 à 1 heure le précipité mélangé de graphite, on lave à l'acide nitrique dilué, et on dissout dans l'ammoniaque sur le filtre. On entraîne ainsi quelques flocons de substances organiques. Le reste de la détermination se fait suivant le mode usuel.

Le titrage du précipité est un peu difficile le virage étant peu net.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Cette méthode est à recommander pour sa simplicité et sa rapidité pour toutes les sortes de fer, sauf le ferrochrome, lorsqu'on ne recherche pas une précision supérieure à 0,02 °/₀. Elle est avantageuse aussi parce qu'elle est applicable à tous les cas. La seule variation qu'elle comporte est qu'on ajoute d'autant plus d'acide fluorhydrique que la teneur en silicium est plus élevée. Comme base on peut admettre que pour 1 gramme de fer et 12 °/₀ de silicium, il suffit de 1 centimètre cube d'acide fluorhydrique. Il est important de n'en pas ajouter trop car il fausserait les résultats si le précipité était mal lavé à l'acide nitrique.

Pour les aciers siliciés on peut aussi recommander l'addition d'une ou deux gouttes d'acide fluorhydrique.

Analyse des scories. — L'emploi de l'acide fluorhydrique est très avantageux dans ce cas. Il permet de supprimer le grillage, la filtration, la calcination ou la fusion avec le carbonate sodo-potassique des résidus insolubles dans les acides.

C'est surtout la détermination du fer qui devient ainsi très commode. Dans ce but, on humecte avec un peu d'eau 1 gramme de scories, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe pour dissoudre. Au bout d'un quart d'heure on ajoute 1/2 à 1 centimètre cube d'acide fluorhydrique, on laisse encore chauffer un quart d'heure, puis on peut titrer directement la solution qui s'est éclaircie par la méthode de Rheinhardt.

Ci-dessous on trouvera quelques dosages de fer dans des scories de provenances variées. Comme terme de comparaison, on effectuait un dosage au permanganate après réduction par le fer.

TABLEAU VII

Addition d'acide fluorhydrique pendant la dissolution Méthode Rheinhardt	Désagrégation du résidu Titrage au permanganate	Addition d'acide fluorhydrique pendant la dissolution Méthode Rheinhardt	Désagrégation du résidu Titrage au permanganate
47,45 °/₀ de fer	47,48 °/₀ de fer	46,88 °/₀ de fer	47,07 °/₀ de fer
50,00 »	50,14 »	46,93 »	47,07 »
47,10 »	47,05 »	49,70 »	49,74 »
47,75 »	47,62 »	49,44 »	49,59 »
48,80 »	48,72 »	47,23 »	47,35 »
47,03 »	47,07 »		

L'addition d'acide fluorhydrique est aussi à recommander pour les dosages de phosphore, manganèse et cuivre dans les scories, et de fer, phosphore, manganèse et cuivre dans les minerais qui laissent à la dissolution un résidu de fer et de silice.

Je ferai remarquer que le mode d'emploi de l'acide fluorhydrique que je préconise, présente une notable économie de réactif sur le procédé qui consiste à traiter les résidus après calcination par cet acide. On évite aussi la dissolution d'une certaine quantité de platine.

On peut aussi opérer dans le verre qui résiste très bien tant qu'on évite un excès d'acide fluorhydrique. Or cet excès doit être évité déjà pour son influence sur la séparation de sels peu solubles. Toutes les analyses citées dans ce mémoire ont été effectuées dans environ 20 vases de verre employés déjà depuis 1/2 semestre pour des déterminations de phosphore par la même méthode. Ces récipients ont tous très bien résisté et sont encore parfaitement utilisables.

Sur le titrage de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine.

Par **M. J. Müller**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 653.)

M. F. Raschig a publié dans le n° 26 de la *Zeits. f. angew. Chemie* une modification de la méthode que j'ai donnée pour le titrage de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine. Il a été assez aimable pour m'envoyer un tirage à part de son article avant son apparition, et j'ai pu ainsi comparer ses expériences avec celles que j'ai faites avec MM. Durkes et Hobrecker, et dont le compte rendu est actuellement sous presse. Notre procédé a été, avec quelques faibles modifications, celui que j'ai préconisé dans mon premier travail.

Quand on se trouvait en présence de composés entravant le titrage direct, zinc, aluminium, fer, manganèse, acides phosphorique, tartrique, etc., on employait un mode simple de précipitation. Je me référerai, pour les points de détail, à notre travail en cours de publication, et me bornerai à dire qu'en employant des volumes de liquides convenables nous avons pu déterminer 0,01 gr. H^2SO^4 à 0,3 °/₀ près. Nous nous sommes rendu compte qu'avec un peu de pratique, la précipitation à chaud des composés gênants ne demande que peu de temps. Ces opérations nécessitent peu de temps, et les lavages n'ont pas besoin d'être absolus.

En collaboration avec MM. Imbert et Schwartz nous avons fait une série d'expériences comparatives sur l'influence de la quantité d'eau de lavage du sulfate de benzidine sur le résultat. J'établirai d'abord les données analytiques en considérant comme connus les détails du procédé. Pour obtenir des résultats absolument comparables, nous avons effectué les précipitations à froid et à chaud, et dans chaque cas on a titré le liquide par mon procédé et le précipité par celui de Raschig.

Les expérimentateurs effectuaient leurs séries d'analyses isolément, avec des solutions de soude différentes, mais avec les mêmes solutions de benzidine et de sulfate, 50 centimètres cubes de ce dernier liquide renfermaient 0,3554 gr. Na^2SO^4. La solution de benzidine renfermait 5 grammes de chlorhydrate par litre. La solution sodique J (Imbert) était 0,0585 N, la solution sodique S (Schwartz) 0,07356 N. On précipita d'abord à chaud 50 centimètres cubes de sulfate par 150 centimètres cubes de benzidine, dans un flacon de 250 centimètres cubes.

Les résultats sont les suivants :

IMBERT

Titre de 150 centimètres cubes de benzidine	111,05
Titre après précipitation.	21,675
	88,375 = 0,3544 grammes Na^2SO^4

SCHWARTZ

Titre de 150 centimètres cubes de benzidine	90,00
Titre après précipitation	22,03
	67,97 = 0,3554 grammes Na^2SO^4

Les résultats sont rigoureusement exacts. En opérant à froid, Imbert obtint de nouveau le résultat théorique ; la détermination de Schwartz présentait une erreur de 1 $^0/_0$ qu'on peut attribuer à la faible teneur en acide carbonique de l'eau employée. Imbert avait tenu compte de cette teneur.

Les tableaux suivants renferments : colonne I, les centimètres cubes de soude NaOH trouvés par le procédé Muller ; II, les centimètres cubes d'eau de lavage du précipité ; III, le nombre de centimètres cubes trouvés en opérant d'après Raschig ; IV, la quantité de sulfate Na^2SO^4 trouvée d'après Muller ; V, l'erreur du résultat ; VI, la quantité de sulfate Na^2SO^4 trouvée d'après Raschig ; VI, l'erreur du résultat.

Cent. cubes NaOH (Muller)	Cent. cubes eau de lavage	Cent. cubes NaOH (Raschig)	Na^2SO^4 trouvé (Muller)	Erreur $^0/_0$	Na^2SO^4 trouvé (Raschig)	Erreur $^0/_0$
Essais de Imbert. Na^2SO^4 employé 0,3554 grammes. Volume total 250 centimètres cubes.						
85,55	100	86,8	0,3556	+ 0,06	0,3609	+ 1,6
85,55	150	86,2	0,3556	+ 0,06	0,3584	+ 0,85
85,6	200	85,4	0,3556	+ 0,06	0,3551	— 0,19
85,51	250	84,9	0,3556	+ 0,06	0,3531	— 0,65
Essais de Schwartz. Na^2SO^4 employé 0,3554 grammes. Volume total 250 centimètres cubes.						
68,75	100	68,3	0,3594	+ 1,14	0,3571	+ 0,47
68,72	150	67,9	0,3593	+ 1,07	0,3549	— 0,14
68,7	200	67,65	0,3592	+ 1,04	0,3545	— 0,25
68,5	250	67,5	0,3581	+ 0,76	0,3529	— 0,7
68,34	300	66,8	0,3573	+ 0,54	0,3492	— 1,75
Essais de Imbert. Na^2SO^4 employé 0,03554 grammes. Volume total 50 centimètres cubes.						
8,71	100	8,9	0,0358	+ 0,85	0,0370	+ 4,2
8,24	200	7,1	0,0352	— 0,85	0,0300	— 1,5
Essais de Schwartz. Na^2SO^4 employé 0,03554 grammes. Volume total 50 centimètres cubes.						
6,85	50	7,1	0,0358	+ 0,85	0,0371	+ 4,5
6,8	150	6,55	0,0355	± 0	0,0342	— 3,6

En employant des solutions diluées de benzidine, les résultats de titrage du liquide sont assez constants. La différence de 1 $^0/_0$ observée par Schwartz doit être attribuée à la teneur de l'eau en acide carbonique. Il semble donc qu'il n'y a pas entraînement de chlorhydrate de benzidine quand on opère à froid avec des solutions diluées, et qu'on peut par conséquent titrer la solution précipitée à froid. Sinon on pourrait établir un titre relatif comme nous le décrivons, dans le mémoire qui va paraître, pour les solutions précipitées à chaud. Je dois dire que ce n'est qu'au vu du travail de M. Raschig que je me suis décidé à opérer à froid.

Mes craintes se sont malheureusement confirmées en ce qui concerne le titrage du précipité. En considérant les variations de l'erreur commise on voit que la solubilité du sulfate de benzidine joue évidemment un rôle, de sorte qu'on laisse absolument à l'expérimentateur le soin de décider comment il doit laver. Pour 0,3 gr. de sulfate Na^2SO^4 il semble qu'il faille employer 200 centimètres cubes d'eau de lavage, mais le précipité n'est pas alors complètement pur.

En employant de plus faibles quantités d'acide sulfurique on arrive naturellement à des erreurs plus considérables.

Les déterminations faites par mon procédé concordent encore suffisamment dans ce cas, tandis que celles effectuées par la méthode de Raschig présentent des variations considérables. Il est évident qu'il faudrait, dans ce cas, choisir un volume différent d'eau de lavage.

En ce qui concerne le titrage lui-même, celui du liquide clair est plus facile, plus rapide et plus nette que celui du précipité.

Cela n'exclut naturellement pas l'emploi de la méthode de Raschig dans les cas où, par suite de l'influence gênante de certains composés, on ne peut employer la mienne. Mais, si l'on peut facilement éliminer ces composés, la forme initiale de la méthode est plus exacte.

Sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine.

Par **M. F. Raschig.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 818.)

Dans ma récente communication sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine (*Zeits. f. ang. Chem.*, 1903, p. 617), je me suis, à dessin, peu étendu sur le mode opératoire. Je pensais que chaque chimiste se servirait de ses connaissances, mais que personne ne contesterait le sens du procédé. Je m'étais trompé dans cette dernière supposition. M. Wolf Muller (*Zeits. f. ang. Chem.*, 1903, p. 653) s'est complètement mépris sur la méthode, lui qui a déterminé la solubilité du sulfate de benzidine dans l'eau froide, et l'a trouvée comprise entre 0,1 et 0,2 $^0/_0$, soit 100-200 milligrammes dans 100 centimètres cubes. Il traite avec 100, 200 ou même 300 centimètres cubes d'eau un précipité qui pèse 700 milligrammes. Bien que la solubilité qu'il indique soit environ 20 fois trop forte, puisque, en réalité, 100 centimètres cubes d'eau ne dissolvent que 8 milligrammes de sulfate de benzidine, il faut employer beaucoup moins de 100 centimètres cubes d'eau de lavage. J'ai rarement employé plus de 10 centimètres cubes, jamais plus de 20 centimètres cubes, et je montrerai qu'il suffit de 5 centimètres cubes d'eau de lavage.

Je corrigerai tout d'abord une faute d'impression qui s'est glissée dans le mode de préparation que j'ai indiqué de la solution de benzidine. C'est dans 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et non décime-normal qu'il faut dissoudre 18,5 gr. de benzidine. Cependant l'expérience a montré que cette solution n'est pas stable. Au bout de quelques semaines elle laisse déposer un précipité floconneux, qui est vraisemblablement un sel basique, et sa faculté de précipiter l'acide sulfurique diminue. J'opère actuellement avec la solution suivante, plus acide et plus stable et qui tient compte de ce que la benzidine commerciale n'est pas toujours rigoureusement pure.

On broye 40 grammes de benzidine avec 40 centimètres cubes d'eau, on verse ensuite le tout dans un ballon d'un litre, on ajoute 3/4 de litre d'eau puis 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré (d = 1,19), on remplit le ballon jusqu'au trait avec de l'eau et on agite. En peu de temps il se forme une solution brune que l'on filtre si c'est nécessaire. Diluée au 1/20 cette solution donne le réactif dont on prend 150 centimètres cubes pour précipiter 0,1 gr. H^2SO^4.

Voici maintenant le mode opératoire : On mélange les solutions de benzidine et du sulfate à analyser ; il est bon de faire couler le sulfate dans la benzidine. En opérant inversement, il arrive souvent, en présence de sels d'acides faibles (acétique, sulfureux), que de la benzidine libre précipite en même temps que le sulfate, ce qui rend le précipité difficile à filtrer.

La filtration doit toujours se faire à la trompe, sinon le précipité renferme trop de solution. Ce n'est que s'il n'a pas suivi cette prescription que je puis m'expliquer pourquoi M. Wolf. Muller a obtenu ses résultats. Je me sers, pour cette opération, d'un entonnoir de 200 centimètres cubes de capacité, fixé, par un bouchon de caoutchouc, sur un Erlenmeyer tubulé, et dans lequel est placée une plaque de porcelaine filtrante de 40 millimètres de diamètre supérieur, et de 30 millimètres de diamètre inférieur.

Sur cette plaque on place 2 filtres humides de 46 millimètres de diamètre, et, pendant que la trompe aspire, on aplatit les bords du papier avec une baguette de verre, de façon à faire un rebord de 3 millimètres environ. Un filtre ainsi préparé retient les précipités les plus difficiles à préparer, et peut être employé pour toute analyse quantitative. Il a, sur les filtres coniques, l'avantage que le précipité se rassemble sur un plan et nécessite ainsi, pour son lavage, la quantité minimum possible d'eau. En outre, on peut remplir tout l'entonnoir du liquide à filtrer, ce qui épargne du temps.

Pour se rendre compte de la quantité d'eau nécessaire pour laver complètement le précipité ainsi obtenu, il faut d'abord savoir quelle quantité de solution il renferme encore avant tout lavage. Dans ce but, on dilua à 250 centimètres cubes, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, et on les versa dans 750 centimètres cubes de solution de benzidine. Le précipité de sulfate de benzidine obtenu aurait pesé sec 1,41 gr., et devait correspondre à 100 centimètres cubes de soude déci-normale. Humide, il pesait avant tout lavage 3,80 gr. et renfermait, par conséquent, 2,39 gr. de solution. La solution même équivalait au 1/5 de son volume de soude normale-décime. Les 2,39 gr. de solution correspondaient donc à 0,5 cc. de soude. Si le précipité lavé avait été équivalent à 100 centimètres cubes, le précipité non lavé aurait été équivalent à 100,5 cc. de soude, l'erreur aurait donc été de 0,5 $^0/_0$.

Mais on a choisi pour cet exemple un cas particulièrement défavorable. Si l'on n'avait pas eu à titrer de l'acide sulfurique, mais la quantité équivalente de sulfate de soude par exemple, la solution n'aurait pas été équivalente au 1/5, mais au 1/10 de son volume de soude décime-normale. L'erreur n'aurait donc été que de 0,25 $^0/_0$.

On le voit donc clairement : quand on exprime le précipité comme il faut le faire, on peut se dispenser de le laver, sans avoir à craindre une erreur supérieure à celle des méthodes analytiques ordinaires. Si l'on lave le précipité avec une quantité d'eau telle qu'on élimine seulement 90 $^0/_0$ de l'eau-mère, l'erreur tombe à 0,05 ou 0,025 $^0/_0$ et la méthode devient absolument exacte. Mais si l'on fait le lavage avec 100 centimètres cubes d'eau, on dissout 8 milligrammes des 1410 milligrammes de sulfate de benzidine qu'on doit obtenir ; cela constitue une perte de 0,6 $^0/_0$. On ne peut donc pas trop peu laver.

En pratique, on ne chasse pas, des parois de l'entonnoir sur le filtre, avec de l'eau, mais avec un peu de filtratum, les particules de précipité restées adhérentes. Quand les dernières gouttes de solution ont passé, on arrose le précipité avec 5 à 10 centimètres cubes d'eau, et on répète une fois ce lavage. On renverse alors l'entonnoir sur un verre de montre de 50-60 millimètres de diamètre et l'on chasse la plaque de biscuit, les filtres et le précipité au moyen d'une baguette de verre. On enlève alors la plaque avec précaution, on jette le filtre dans un ballon d'Erlenmeyer de 125 centimètres cubes. On

lave avec un peu d'eau, sans dépasser 25 centimètres cubes, ce qui peut rester dans l'entonnoir ou sur le verre de montre. On bouche alors l'Erlenmeyer, et on agite fortement jusqu'à ce que le papier à filtrer soit réduit en fine bouillie. Si l'on supprimait cette opération on décuplerait la durée du titrage.

Le titrage n'est naturellement pas aussi rapide que lorsqu'on opère avec la solution limpide préconisée par Wolf. Muller, mais elle est bien suffisamment rapide si l'on a soin de chauffer à 50°. La fin de la réaction est très nette et, en somme, dans les deux méthodes, il faut chauffer à l'ébullition pour annuler l'action de l'acide carbonique sur la phénolphtaléine. Cette action, sur laquelle Lunge insiste à juste titre, est notable et, si l'on ne porte pas le liquide à l'ébullition, il faut faire usage de corrections compliquées. Le lecteur attentif se rendra compte de l'erreur ainsi commise en voyant que l'un des collaborateurs de Wolf. Muller (*Zeits f. ang. Ch.*, p. 554, 1903) trouve toujours 1 % de plus que l'autre, parce qu'il a négligé ces corrections, et bien qu'il ait employé sa solution de soude avec de l'eau exempte d'acide carbonique.

On peut s'épargner des superfluités telles que la lecture du centième de centimètre cube. Elles sont nuisibles en ce qu'elles détournent l'esprit d'erreurs beaucoup plus grandes qui proviennent de la pesée de la substance ou de la quantité de liquide qui reste contre les parois de la burette. Elles gênent aussi les calculs de contrôle de tête.

Pour contrôler les résultats de Wolf. Muller, j'ai préparé, comme lui, une solution décime-normale de sulfate de soude, et en ai précipité 16 fois 40 centimètres cubes par 300 centimètres cubes de solution de benzidine. Les deux premiers précipités ne furent pas lavés. Pour les suivants, j'ai employé des quantités croissantes d'eau de lavage. Le précipité était ensuite titré avec une solution normale-décime de soude.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I

Eau de lavage (centimètres cubes)	Essai (numéro)	Soude $\frac{N}{10}$ (centimètres cubes)	Essai (numéro)	Soude $\frac{N}{10}$ (centimètres cubes)
0	1	40,2	9	40,0
5	2	40,2	10	39,9
10	3	40,0	11	39,7
20	4	40,1	12	39,6
40	5	40,0	13	39,3
80	6	40,0	14	38,9
160	7	39,9	15	38,2
320	8	39,9	16	38,2

De ce tableau résultent les conclusions suivantes :

1° Quand on ne lave pas le précipité on obtient des valeurs de 0,5 % trop élevées ;

2° En employant 5-40 centimètres cubes d'eau de lavage, on obtient des résultats pratiquement exacts ;

3° En employant 80 centimètres cubes d'eau de lavage, on obtient des résultats trop faibles de 0,8 %, avec 160 centimètres cubes, trop faibles de 2 %, avec 320 centimètres cubes, trop faibles de 4,5 % ;

4° Le sulfate de benzidine précipité chaque fois pesait 0,564 gr. Les 320 centimètres cubes d'eau en ont dissous 4,5 %, soit 25,3 mgr. 100 centimètres cubes d'eau dissolvent donc, dans ces conditions, 8 milligrammes de sulfate de benzidine. La solution saturée doit évidemment être plus concentrée. Mais dans notre cas la seule chose intéressante est de savoir combien de sulfate de benzidine dissout l'eau qui filtre rapidement à travers le précipité.

Il est donc établi que si le poids du précipité varie entre 0,5 gr. et 1 gramme, quantités qui se forment en règle générale, on n'obtient pas d'erreur sensible quand le lavage est très modéré. Mais Wolf. Muller pense que l'erreur serait particulièrement grande si l'on avait à déterminer de petites quantités, et il cite à l'appui de son dire une expérience faite par Imbert et Schwartz sur 4 centimètres cubes d'une solution décime-normale de sulfate de soude. C'est une quantité de substance dix fois inférieure à celle employée dans les expériences que résume le tableau I. Le précipité dans ce cas pèse 70 milligrammes ; si on le lave avec 50, 100, 150 et même 200 centimètres cubes d'eau, les pertes deviennent évidemment importantes.

Quand on filtre comme je l'ai indiqué, mais sur un filtre de 20 millimètres de diamètre, des précipités aussi faibles, on n'a besoin que de très peu d'eau de lavage et les résultats obtenus sont encore plus exacts. C'est que l'eau traverse plus rapidement la masse et entraine moins de sulfate de benzidine.

Le tableau II donne le résultat de 5 essais effectués sur 40 centimètres cubes de solution décime-normale de sulfate de soude :

TABLEAU II

Eau de lavage (centimètres cubes)	Solution $\frac{N}{10}$ de soude (centimètres cubes)
32	3,9
16	4,0
8	4,0
4	4,0
2	4,0

Pour 32 centimètres cubes d'eau de lavage, l'erreur n'est que de 2,5 %; dans l'essai précédent, effectué sur 10 fois plus de substance, elle était de 4,5 % pour 320 centimètres cubes d'eau de lavage. Avec 16 centimètres cubes d'eau de lavage, on obtient des résultats exacts, alors que, dans l'essai précédent, on avait une erreur de 2 % en employant 160 centimètres cubes.

On peut donc tourner les choses comme l'on veut. Jamais on n'a d'erreur sensible lorsque le lavage est fait convenablement.

Mais il existe d'autres causes d'erreurs que je vais étudier maintenant. Comme je l'ai indiqué précédemment, en présence de substances organiques, tout l'acide sulfurique peut n'être pas précipité au bout de 5 minutes, temps suffisant dans les autres cas. On fera bien alors d'employer 300 centimètres cubes de solution de benzidine, au lieu de 150 centimètres cubes pour 0,1 gr. H^2SO^4 et d'attendre quelques heures avant de filtrer.

En tous cas on essaye le filtratum au chlorure de baryum. Si l'opération a été bien menée, la solution reste limpide, on observe, tout au plus, un léger trouble au bout d'une heure.

Une autre cause d'erreur, c'est que des quantités un peu considérables d'un acide libre, d'acide chlorhydrique en particulier, dissolvent le sulfate de benzidine. Vaubel qui, en 1896 (*Zeits. f. anal., Ch.* **35**, 163), avait déjà eu l'idée du titrage à la benzidine l'a abandonnée à cause de ce fait. Le tableau III montre l'influence de l'acide chlorhydrique. Les essais ont porté chaque fois sur 40 centimètres cubes de solution décime-normale de sulfate de soude.

TABLEAU III

Essai (numéro)	Addition de HCl. N (centimètres cubes)	Solution de soude $\frac{N}{10}$ (centimètres cubes)
17	0	40,0
18	5	39,9
19	10	39,7
20	20	39,1
21	40	37,7
22	80	33,7

Les pertes atteignent donc 15 %, bien qu'on ait laissé reposer une nuit le liquide avant de le filtrer. Si l'on filtre immédiatement, les pertes sont plus fortes et déjà sensibles pour une addition de 5 centimètres cubes d'acide normal. L'acide chlorhydrique, outre qu'il augmente la solubilité du précipité, en diminue aussi la rapidité de précipitation.

L'action de l'acide nitrique est plus faible, mais sensible aussi.

TABLEAU IV

Essai (numéro)	Addition de $HAzO^3$. N (centimètres cubes)	Solution de soude $\frac{N}{10}$ (centimètres cubes)
23	5	40,0
24	10	39,8
25	20	39,7

Il est donc bon de neutraliser le plus possible la solution avant de la titrer.

Mais le défaut principal de la méthode, celui qui s'oppose à sa généralisation dans la chimie minérale et dans la technique, c'est qu'elle donne des résultats beaucoup trop faibles en présence des sels ferriques. J'ai déjà insisté précédemment sur ce point, et j'ai indiqué qu'un réducteur convenable du fer pourrait être employé : les sels de fer n'ont, en effet, aucune influence. Je suis donc vivement reconnaissant à M. Schlötter, à Bernberg, de m'avoir procuré du sulfate d'hydrazine qui, à chaud, fait passer rapidement et complètement les sels ferriques au minimum. Le sulfate même n'était pas utilisable dans ce cas, mais le chlorhydrate, que j'ai préparé à partir du sulfate, m'a donné de très bons résultats.

J'ai d'abord préparé une solution double décime-normale de sulfate ferreux purifié par cristallisation. Cette solution fut additionnée de 2 % d'acide chlorhydrique normal, pour éviter qu'elle se troublât rapidement ; 20 centimètres cubes de cette solution, titrés à la benzidine, donnèrent, dans 4 essais, 40, 39,9, 40, 40 centimètres cubes de soude normale-décime ; la quantité théorique étant de 40 centimètres cubes.

On titra alors 20 centimètres cubes de la même solution après l'avoir fait bouillir avec 5 centimètres cubes d'acide nitrique normal. Dans ces conditions on n'obtint plus que 31,9 et 30,4 cc. de soude, soit une erreur en moins de 20-25 %.

Les essais qui suivent, effectués pour étudier l'action du chlorhydrate d'hydrazine, ont tous été faits sur 20 centimètres cubes de la solution précédente de sulfate ferreux. On devait donc, pour le titrage,

employer 40 centimètres cubes de solution de soude. La solution de chlorhydrate d'hydrazine était décime-normale.

On examina tout d'abord si l'hydrazine ne retardait pas ou n'empêchait pas la précipitation du sulfate de benzidine. En ajoutant 25 centimètres cubes de solution d'hydrazine à 20 centimètres cubes de solution de fer, le titrage donna 39,9 cc. NaOH N/10; pour 50 centimètres cubes d'hydrazine, le titrage donna 29,7 cc. de soude. L'hydrazine a donc une influence, négligeable pour 25 centimètres cubes, elle est sensible pour 50 centimètres cubes. On ne devra donc pas en employer une plus forte proportion.

On oxyda alors avec de l'acide nitrique, trois échantillons de 20 centimètres cubes de solution de fer. Le premier fut additionné de 50 centimètres cubes de solution d'hydrazine, porté à l'ébullition et précipité par 300 centimètres cubes de benzidine : résultat 32,8 cc. de soude, donc beaucoup trop faible. Le second échantillon fut traité de même, mais on le fit bouillir pendant 1 minute : le titrage donna 36,2 cc. de soude. Il y avait donc progrès. On fit durer 10 minutes l'ébullition du troisième, et on obtint, au titrage, 36,8 cc. de soude.

On ne peut donc, avec cette quantité d'hydrazine, obtenir la réduction totale du fer ; on ne peut, d'autre part, comme nous l'avons montré, en employer plus.

On fit alors une nouvelle série d'essai pour voir si la réduction incomplète était due à la présence d'un excès d'acide nitrique. Après oxydation, la solution ferrique fut évaporée à sec au bain-marie. Le résidu fut repris par la solution d'hydrazine, additionné ou non d'eau, maintenu 5 minutes à l'ébullition, puis la solution précipitée par 300 centimètres cubes de benzidine. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU V

Centimètres cubes d'hydrazine	Essai (numéro)	Soude (centimètres cubes)	Essai (numéro)	Soude (centimètres cubes)
10 + 20 H^2O	1	39,0	9	39,7
20 + 10 H^2O	2	38,9	10	39,7
30	3	39,2	11	39,3
40	4	39,5	12	39,3
50	5	39,7	13	38,8
70	6	39,8	14	38,9
100	7	39,6	15	37,9
150	8	39,7	16	38,2

On peut donc réduire totalement le fer avec 30-50 centimètres cubes d'hydrazine, une fois qu'on a chassé l'excès d'acide nitrique.

Pour déterminer enfin si l'hydrazine ralentit la précipitation du sulfate de benzidine, on répéta les essais 5 et 6 qui précèdent en attendant, avant de filtrer, 5, 10, 15 et 20 minutes. On trouva, au titrage, 39,7, 39,6, 39,7 39,7 cc. de soude, 5 minutes suffisent donc, l'hydrazine ne ralentit pas la précipitation.

Les 20 centimètres cubes de solution de sulfate de fer renfermaient 0,112 gr. de fer à l'état d'oxyde. Les 30 centimètres cubes de solution d'hydrazine 0,1575 gr. de chlorhydrate. En arrondissant le rapport de ces chiffres à 2 : 3 on peut établir ce qui suit :

Dans les solutions qui renferment le fer à l'état d'oxyde, on peut déterminer l'acide sulfurique au moyen de la benzidine sans erreur sensible, s'il n'y a pas plus d'un atome de fer pour un atome de soufre. Dans ce cas, il faut évaporer le liquide à sec, reprendre par l'eau et faire bouillir durant 5 minutes avec une quantité de chlorhydraté d'hydrazine comprise entre 1 1/2 et 2 fois le poids du fer existant.

Si le rapport atomique du fer au soufre était supérieur à 1, l'erreur obtenue dans le dosage à la benzidine serait supérieure à 0,5 $^0/_0$, parce qu'il faudrait employer trop d'hydrazine. On ne pourra donc pas employer la méthode pour le dosage du soufre dans les résidus de pyrites.

Plus le rapport du fer au soufre est inférieur à 1, plus la méthode est exacte, car moins il faut de benzidine. On peut donc prévoir que pour les pyrites de fer l'erreur sera inférieure à 0,25 $^0/_0$.

Voici donc le mode rapide de détermination du soufre dans la pyrite que je propose :

On dissout 0,8 gr. de pyrite pulvérisée dans de l'acide nitrique. Dans le ballon même, on évapore à sec au bain de sable. On dissout le résidu dans 50 centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate d'hydrazine à 1 $^0/_0$ et l'on fait bouillir 5 minutes. On dilue, on filtre, on complète le volume à 250 centimètres cubes de la solution dans 400 centimètres cubes de benzidine. Au bout de 5 minutes on filtre, lave et titre comme nous l'avons indiqué. Le nombre de centimètres cubes de soude donne la teneur en soufre.

Je ne puis essayer cette méthode sur diverses sortes de pyrites, je suis donc forcé de laisser ce soin aux techniciens. Pour les y encourager, je dirai que tous les essais consignés dans ce travail ont pu être effectués en 4 jours, ce qui montre bien la rapidité de la méthode.

Action du permanganate de potassium sur l'indigo par rapport à la détermination des nitrates par la méthode au carmin indigo

Par **W.-R. Lang** et **W. M. Wilkie.**

(*Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, **1903.**)

On compte actuellement toute une série d'expériences instituées dans le but de titrer l'azotate de potassium en solution étendue, l'acide sulfurique et l'indigo avec une solution décinormale de permanganate de potassium. Les résultats obtenus pour les mêmes quantités d'azotate de potassium et d'indigo en présence des quantités variables d'acide sulfurique et d'eau, ont été tellement discordants que les auteurs se sont proposés de rechercher quelles étaient les causes qui ont faussé les titrages précédents et ont empêché d'obtenir des nombres comparables. La présente note résume les expériences qu'ils ont faites à cet effet.

Les solutions employées ont été obtenues de la façon suivante :

Indigo. — On a chauffé 1 gramme d'indigotine pur avec 40 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré à 70° C. pendant 1 heure. On a laissé le liquide se refroidir et on lui a ajouté de l'eau de façon à compléter son volume à un litre.

Pour chaque expérience à faire on en a prélevé 10 centimètres cubes qu'on a dilué de 100 centimètres cubes d'eau distillée.

Liqueur décinormale de permanganate de potassium. — Le permanganate a été titré à l'aide de fil de fer, solution de fer ayant été réduite dans l'appareil à réduction de Jones. On a préparé une solution centinormale qui devait servir pour les dosages à faire.

I. *Titrage d'une solution d'indigo par le permanganate en présence de l'acide sulfurique.* — 10 centimètres cubes d'indigo, 100 centimètres cubes d'eau et des quantités variables d'acide sulfurique ont été titrés par le liquide centinormal de permanganate préparé précédemment; dans la première colonne sont consignées les quantités de permanganate qu'on a dû verser quand on n'a pas fait attention à l'élévation de la température consécutive à l'addition de l'acide sulfurique, la seconde colonne nous montre les chiffres obtenus quand on a pris soin d'éviter les variations de températures et de la maintenir à 100° pendant toute la durée du titrage.

Indigo	Eau	Acide sulfurique	Permanganate employé	
			I	II
centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes
10	100	1	24,75	25,7
10	100	2	24,77	27,5
10	100	3	25,00	27.9
10	100	10	25,73	28,0
10	100	25	25,80	28,6
10	100	50	25,18	30,2
10	100	100	34,43	48,8

Chacun de ces nombres n'a été adopté qu'à la suite de quatre titrages au moins. Il en résulte que l'action du permanganate sur l'indigo varie avec les quantités d'acide sulfurique présent dans la réaction et avec la température à laquelle elle se produit. En effet, il a fallu, dans la dernière expérience, deux fois plus de permanganate qu'il n'en a fallu dans la première, ce qui revient évidemment à la rapidité avec laquelle l'acide sulfurique attaque le permanganate. On a institué, d'autre part, une série d'expériences semblables aux premières en tous points, sauf la vitesse avec laquelle le permanganate de potasse a été ajoutée à la solution à essayer, on a vu que la quantité de permanganate employée était d'autant plus grande que la vitesse d'addition était plus forte, on en a conclu que le permanganate attaque l'indigo lentement. On a pris, en conséquence, la précaution dans les expériences qui suivent d'ajouter le permanganate avec une vitesse déterminée.

II. Après avoir arrêté définitivement la vitesse avec laquelle le permanganate allait être ajouté nous procédâmes à la détermination des quantités de permanganate nécessaire pour décolorer 100 centimètres cubes d'une solution étendue d'indigo (0,1 gr. par litre) en présence d'un volume égal d'acide sulfurique concentré. Nous avons mélangé l'acide avec l'indigo, nous avons porté le mélange à 100° C., et nous l'avons titré par la méthode de Trotman et Peters [1] et d'autres auteurs; l'opération a duré 15 minutes et la température a été maintenue aussi constante que possible, les quantités de permanganate employées ont été de 45,15, 46,5, 42,2 et 43,05 cc.

II *a*). Nous avons répété les mêmes expériences avec cette seule différence que nous avons pris 50 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré au lieu de 100 centimètres cubes, toutes les autres conditions

(1) *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, **1902**, 694.

de température, de temps et de vitesse d'addition du permanganate étant restées les mêmes. Il a fallu ajouter 30,18 à 30,2 cc. de permanganate.

III. Des expériences faites avec de l'eau et des quantités variables d'acide sulfurique ont fourni les résultats suivants :

Eau	Acide sulfurique	Liqueur centinormale de permanganate employée pour produire une décoloration
centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes
100	1	0,25
100	2	0,25
100	5	0,35
100	10	0,45
100	50	1,25
100	100	(De 6 à 8 centimètres cubes suivant la vitesse avec laquelle le permanganate a été ajouté).

IV. Enfin nous avons essayé l'action d'une solution diluée d'un nitrate (1 gramme de AzO^3K par litre) sur l'indigo en présence de l'acide sulfurique. Il a été difficile de saisir le terme de la réaction, mais le tableau suivant montrera l'influence de la durée de l'opération et du fait de maintenir la température constante.

AzO^3K solution	Eau	Acide sulfurique	Durée de chauffage à 100° C.	Indigo employé
centimètres cubes	centimètres cubes	centimètres cubes	minutes	centimètres cubes
10	20	10	5	15,8
10	20	10	10	17,9
10	20	10	15	17,3
10	20	10	15	7,5
10	20	10	15	2,0

Dans les trois dernières expériences, on a laissé la température s'élever au-dessus de 100° et l'élévation allait en croissant d'une expérience à l'autre, les résultats obtenus doivent être attribués à la perte de l'acide nitrique.

Si donc on veut que cette méthode soit d'une certaine précision, il faut observer une similitude absolue des conditions de température et de durée d'opération. Il ressort des faits consignés dans la partie II a^1, qu'il est plus avantageux de prendre, pour un volume déterminé d'indigo et d'eau, la moitié de son volume d'acide sulfurique concentré que de prendre son volume entier. Les tableaux ci-dessus contribueront largement à rendre compte des résultats discordants obtenus et des difficultés qu'ont rencontrées les expérimentateurs qui se sont servis de la méthode au carmin d'indigo.

De l'emploi du tétroxalate de potassium dans les titrages

(*Pharmac. Centrablatt.*, **1903**, XLIV, 915.)

Krant a proposé, en 1856, d'employer le tétroxalate de potassium dans les titrages, mais la proposition a rencontré, de la part des chimistes-analystes, des appréciations différentes. Les uns considèrent le tétroxalate comme une substance qui peut facilement être obtenue en espèce chimique définie, c'est-à-dire à l'état pur et à poids constant, les autres, au contraire, ne lui reconnaissent pas cette qualité et n'admettent pas, par conséquent, qu'on puisse l'employer dans les titrages. En particulier, il faut rejeter comme fausse, l'assertion de Meineck, d'après laquelle le tétroxalate de potassium séché pendant des semaines sur l'acide sulfurique concentré serait obtenu pur et aurait la composition suivante :

$$C^2O^4HK + C^2O^4H^2 + 2\,H^2O.$$

D'après une note de O. Kuhling (*Z. f. ang Chem.*, 1903, 1030), il a réussi à préparer ce sel à l'état pur. Il propose d'employer le mode opératoire suivant :

On fait cristalliser par le procédé de Cl. Winkler l'acide oxalique de commerce deux fois dans l'acide chlorhydrique chaud de 1,07 de densité et trois fois dans l'eau distillée bouillante. Le produit obtenu ne doit pas contenir d'éléments halogènes et ne doit pas laisser de résidus à la calcination. On le met au contact pendant 24-48 heures avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre. On place le tout dans un flacon de couleur brune et on agite bien souvent. On prélève le quart de cette solution saturée à froid, on l'additionne par le procédé de Meineck de quelques gouttes de phtaléine du phénol et on y verse en remuant une solution de potasse hydratée fraîchement préparée et cristallisée dans l'alcool, on s'arrête au moment où une coloration rouge persistante apparait. La liqueur neutralisée est

alors additionnée des trois quarts de tétroxalates qui restent, les parois du vase sont frottées avec une baguette de verre et bientôt on voit se former un dépôt cristallin de tétroxalate de potassium. Pour mieux réussir, il faut effectuer d'abord la redissolution des cristaux dans le liquide qui le baigne en chauffant le mélange à une température appropriée, le placer ensuite dans de l'eau froide et frotter avec une baguette de verre les parois du vase afin de déterminer la recristallisation du tétroxalate. Pour avoir un sel tout à fait pur on essore la poudre obtenue avec un filtre durci, on la dissout et on la fait cristalliser deux ou trois fois de suite en la traitant avec des quantités de plus en plus petites d'eau distillée bouillante et en la refroidissant brusquement après chaque chauffage. Le produit essoré comme avant et protégé contre l'action des poussières est exprimé entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce qu'une portion prélevée et appliquée contre les parois d'un verre sec n'y détermine pas de buée, ce qui arrive d'ordinaire au bout de deux jours. Le sel est conservé dans des vases bien bouchés.

Les expériences nombreuses que l'auteur a faites, les valeurs qu'il a obtenues aux titrages auxquels il a procédé font attribuer au sel préparé par le procédé ci-dessus la formule suivante :

$$C^2O^4HK + C^2O^4H^2 + 2\,H^2O.$$

Il ressort de même des travaux de l'auteur que ce sel se conserve très bien.

Recherche qualitative des bromures, des iodures et des bicarbonates par un procédé simple

Par **F. Mollwo Perkin.**

(*Journ. of the Soc. of chem. Industry*, XI, 29.)

Le fait ne semble pas être généralement connu que les hypochlorites de sodium et de calcium déplacent l'iode des iodures en solution non acidifiée tandis qu'ils ne déplacent le brome des bromures qu'en solution acide. En effet, nous lisons dans le *Dictionnaire de chimie inorganique* de Dammer (vol. I, p.504) que les hypochlorites ne séparent l'iode des iodures métalliques qu'en présence de l'acide sulfurique d'où on a tiré la conclusion qu'aucun déplacement d'iode ne se produit en solutions non acidifiées.

Cette propriété des hypochlorites peut être utilisée avec succès pour la recherche qualitative de l'iode et du brome dans un mélange d'iodures et de bromures.

On opère de la façon suivante :

On met la solution à essayer dans un tube à essai ou mieux dans un petit entonnoir à séparation, on y ajoute 2 centimètres cubes de chloroforme ou de sulfure de carbone et on y verse goutte à goutte une solution d'hypochlorite de calcium ou de sodium. L'iode est mis en liberté et communique à la liqueur qu'on prend la précaution d'agiter soigneusement sa coloration caractéristique. On ajoute alors un excès d'hypochlorite et la liqueur se décolore si elle ne renferme que des petites quantités d'iodures. La décoloration est due probablement à l'oxydation de l'iode en iodates et peut être aussi à la formation d'un chlorure d'iode.

Dès que tout l'iode est éliminé que ce soit par la méthode ci-dessus ou au moyen de petites quantités de dissolvant ajoutées à plusieurs reprises, on acidifie la liqueur par quelques gouttes d'acide acétique, le brome est mis en liberté et on peut procéder à son extraction.

Dans les cas de très petites quantités d'iode, il faut ajouter l'hypochlorite avec beaucoup de précaution (une goutte d'une solution étendue d'hypochlorite suffit le plus souvent), on risquerait autrement d'oxyder l'iode avant que sa présence pût être constaté. D'autre part, si la solution est très riche en iodures on fera bien de l'étendre dans le but de faciliter l'élimination de l'iode. L'équation suivante rend probablement compte de la réaction qui se produit avec les iodures :

$$2\,KI + Ca(OCl)^2 + H^2O = CaCl^2 + 2\,KOH + I^2 + O.$$

On s'explique par cette réaction pourquoi l'iode est oxydé dès que l'hypochlorite est en excès.

Pour mettre en liberté le brome, il est nécessaire d'avoir du chlore ou de l'acide hypochloreux libres. On peut démontrer que l'acide hypochloreux déplace le brome des bromures en faisant passer un courant d'acide carbonique dans un mélange de bromures et d'hypochlorite en solution ou en additionnant le mélange d'une solution de bicarbonate ; l'iode est mis en liberté.

Etant donné que l'acide carbonique et les bicarbonates jouissent en commun de la propriété de dégager l'acide hypochloreux des hypochlorites, il en résulte à n'en plus douter que c'est l'acide hypochloreux, et non les hypochlorites, qui met en liberté le brome

$$CO^3NaH + NaOCl = CO^3Na^2 + HOCl$$
$$2\,HOCl + 2\,KBr = 2\,KCl + Br^2 + H^2O + O.$$

Je sais qu'une méthode reposant sur l'emploi des hypochlorites pour la séparation des bromures et des iodures a été préconisée, il y a quelques années, par M. H.-T. Jones, mais il m'a été impossible de me procurer cette communication.

Recherche des bicarbonates. — On sait qu'il n'existe pas, au point de vue pratique, de méthodes qui

permettraient de distinguer rapidement les bicarbonates des carbonates normaux. Mais le fait que nous venons de signaler et qui consiste en ce que les bicarbonates séparent le brome des solutions mélangées de bromures et d'hypochlorites nous donne le moyen de distinguer bien facilement et bien rapidement l'un de l'autre. La meilleure marche à suivre est d'ajouter une solution de bromure de potassium à une solution de poudre décolorante contenue dans un tube à essai, d'y verser ensuite 2 centimètres cubes environ de chloroforme ou de bisulfure de carbone et finalement la solution de la substance à essayer. Si elle contient du bicarbonate, le brome est aussitôt mis en liberté et le mélange étant bien agité, il se dissout dans le chloroforme.

Les carbonates sont sans action.

Discussion.

M. Hehner a entendu l'auteur dire que la solution d'hypochlorite doit être neutre ; quand la solution est sensiblement alcaline l'iode ne peut rester libre, quand la solution est, au contraire, acide le brome est mis en liberté, lui aussi. Or, comment donc le Dr Perkin a-t-il pu s'assurer de la neutralité d'une solution qui décolore presque instantanément les colorants qui servent d'indicateurs ?

Le Dr Perkin répond qu'en fait, il n'a jamais recherché si la solution était neutre.

Le Dr G.-T. Morgan se déclare être d'accord avec le Dr Perkin en ce qui concerne l'efficacité de la méthode qu'il préconise pour la recherche des bromures et des iodures et qui repose sur la modification de coloration. Il y avait, en réalité, beaucoup d'inconvénients à dégager l'iode et le brome par l'eau de chlore à cause de quantités trop grandes de chlore dont on avait besoin dès que les bromures et les iodures étaient en solution quelque peu concentrée. Il a plutôt l'impression que la recherche peut se faire aussi bien en solution légèrement acide qu'en solution neutre car, si le brome et l'iode sont mis en liberté tous les deux, c'est la coloration de l'iode qui prédomine dans l'extrait chloroformique ou de bisulfure de carbone, on l'élimine par addition d'un excès modéré d'hypochlorite qui laisse intacte la coloration brune due au brome.

Le fait que les solutions de bicarbonates séparent l'acide hypochloreux des hypochlorites est bien connu de tous ceux qui ont suivi les recherches de Chattaway et Orton sur la formation des chlorures d'azote substitués, ceux-ci étant préparés au moyen des dérivés alcoylés des amines aromatiques et de l'acide hypochloreux séparé de ses sels par l'action du bicarbonate de potassium (*J. chem. Soc. trans.*, 1899, 1046 et 1900, 134).

M. Renwick observe qu'on n'a pas parlé d'une méthode qui permette de rechercher les trois halogènes contenus dans la même solution. Dans cette méthode, on recherche l'iode au moyen de l'acide nitreux et de l'empois d'amidon et on l'élimine par ébullition avec du sulfate ferrique. L'iode enlevé on reconnaît et on élimine le brome au moyen du permanganate de potassium et on recherche finalement le chlore au moyen des méthodes usuelles, dans la liqueur débarrassée de l'iode et du brome. Il se demande si cette méthode ne devrait pas encore être préférée dans le cas où ce ne sont que l'iode et le brome qui sont mélangés dans la même solution. Son emploi est certainement plus avantageux que celui de l'eau de chlore qui donne des résultats incertains quand il y a des quantités minimes d'un seul ou d'un nombre plus grand d'halogène.

Le Dr Perkin dit en répondant qu'il a été informé de l'existence d'une note de M. H.-T. Jones sur la même question, mais qu'il n'est pas arrivé à la retrouver ; il a oublié d'en parler plus haut. Il pense que l'hypochlorite était, à la vérité, légèrement alcalin, mais vu la précaution qu'il prenait d'ajouter le chloroforme ou le bisulfure de carbone d'abord et d'agiter le mélange immédiatement après il ne croit pas que l'alcalinité soit intervenu dans la réaction, excepté les cas où la liqueur était très pauvre en iode. Quand l'iode est abandonné pendant un temps plus ou moins long en contact avec l'hypochlorite il se transforme en iodate, de même le brome se transforme en bromate au bout d'un certain temps. Il a vu que l'excès d'acide, quelque léger qu'il soit, met en liberté tout le brome d'un seul coup. Pour ce qui concerne la méthode à l'acide nitreux, il ne pense pas qu'elle soit très efficace sous les mains d'un élève d'habileté moyenne. Que cela ne paraisse pas puéril ; il a eu à s'occuper de beaucoup d'élèves dont l'instruction secondaire laissait à désirer et il s'était convaincu qu'il fallait leur présenter les choses sous un jour très simple. C'est plutôt à ce point de vue qu'il a redigé la présente communication. D'ailleurs, il est toujours préférable de se servir des méthodes d'analyse aussi simples que possible.

Le président dit qu'on doit beaucoup au Dr Perkin de sa communication. Il est sûr que la note sur le bicarbonate sera appelée à un grand retentissement quand les recherches ultérieures auront établi quelle est la part du phénomène qui revient à l'acide carbonique libre et quelle est la part qui revient au bicarbonate. Les deux notes du Dr Perkin et du Dr Morgan ont été destinées à la session précédente, et il faut savoir gré aux auteurs de bien avoir voulu attendre jusqu'ici. La note sur l'acide sulfurique sera présentée à la séance prochaine.

CORPS GRAS

Les huiles d'olive et leurs substituts.

Par **MM. L. M. Tolman** et **L. S. Munson.**

(*Jour. Amer. Chem. Soc.*, vol. XXV, p. 954.)

On s'est servi pour l'étude suivante d'huile d'olive de Californie de provenance garantie et d'huile d'olive italienne reçue par l'intermédiaire d'agents en Italie. Dans cette collection d'huiles à peu près tous les districts producteurs des deux contrées étaient représentés. Les méthodes d'analyse employées sont celles qui sont décrites dans le bulletin 65 publié par le département de l'agriculture à Washington. Lorsqu'on parle d'acides gras liquides, on entend ceux dont les savons de plomb sont solubles dans l'éther, et par acides gras solides, ceux dont les savons de plomb sont insolubles dans l'éther. Cette méthode de séparation, bien qu'imparfaitement exacte, permet d'indiquer avec une approximation suffisante les quantités d'acide gras solides ou saturées et les acides gras liquides ou non saturés. L'indice d'iode de ces derniers a été déterminé exactement, comme l'indique Hübl, pour les huiles. Il faut avoir grand soin d'éviter l'oxydation pendant le séchage des acides gras liquides ; dans le présent travail, la dessiccation a été opérée à 70° C. environ, et dans un courant de gaz d'éclairage.

Dans le tableau I on trouvera les analyses de 38 huiles d'olive de Californie et 18 huiles d'olive italienne. Ce sont surtout des huiles vierges ou de première pression ; cependant on y a compris quelques huiles qui ne sauraient être classées parmi les huiles de bouche. Ces dernières n'ont pas été comptées dans les moyennes, les maximum ou les minimum, mais on les a portées afin de montrer les grandes variations de résultat que l'on peut obtenir avec les huiles pures, et pour appeler l'attention sur le fait que la cause de ces résultats anormaux passerait inaperçue si l'on ne déterminait pas la quantité d'acides libres. La quantité d'acides libres présents dans une huile affecte considérablement sa densité et son indice de réfraction. L'échantillon n° 22 619 avec un indice de réfraction de 1,4672 et 44,40 °/$_0$ d'acides libres, et l'échantillon n° 6 673 avec une densité de 0,9149 et 12,11 °/$_0$ d'acides libres sont des exemples de ce fait. Il est très probable que quelques-uns des chiffres les plus bas indiqués par divers analystes soit pour la densité, soit pour l'indice de réfraction, auraient été expliqués si l'on avait en même temps indiqué les acides libres.

On verra en examinant le tableau I que pour les huiles de toute première qualité, qu'elles proviennent de Californie ou d'Italie, les variations de densité ou d'indice de réfraction sont très légères. Les grandes variations dans le nombre de Maumené ne signifient rien, car des acides de concentrations différentes ont été employés, mais les températures spécifiques ne présentent pas d'aussi grandes variations. La moyenne pour les huiles de Californie est un peu plus élevée, ce qui est probablement dû à ce que l'indice d'iode pour les huiles examinées est lui-même un peu plus élevé. On a fait figurer le nombre de Maumené parce que les températures spécifiques sont affectées dans une certaine mesure par la concentration de l'acide employé, ainsi que l'ont démontré Sherman, Danziger et Kohnstamm (1). Ceci expliquera les températures spécifiques relativement basses obtenues par De Negri et Fabris (2) et Milliau, Bertainchaud et Malet (3) avec des huiles françaises et algériennes, car ils ont employé un acide donnant avec l'eau une élévation de température de 36 à 37° C. tandis que l'acide employé dans ce travail donnait une élévation de 45 à 46° C.

Les variations trouvées dans les nombres de Hübl sont considérables et il en est de même pour les indices d'iode des acides gras liquides. Les variations dans les nombres de Hübl sont dans une grande mesure dépendantes des quantités d'acides gras solides présentes, mais elles sont aussi affectées par la composition des acides gras liquides, comme le montrent les grandes variations dans les nombres d'iode de ces acides. A ce point de vue, les huiles italiennes ne varient pas sensiblement des huiles de Californie, et ces résultats sont confirmés par l'important travail (4) publié par De Negri et Fabris sur les huiles italiennes.

Ces résultats démontrent que l'indice d'iode seul a peu de valeur dans la détermination de la pureté d'une huile, car toutes les adultérations, à l'exception des plus grossières, trouveraient place dans ces différences de 78,5 à 89,8 obtenues pour les nombres de Hübl. Pour les huiles de Californie, la moyenne des nombres de Hübl est plus élevée que celle des huiles italiennes, mais tous les nombres obtenus avec des huiles garanties pures sont en définitive assez voisins. De Negri et Fabris ont trouvé une moyenne de 83,7. Sur 57 échantillons d'huiles d'olive italiennes importées aux Etats Unis et dans lesquelles aucune adultération n'a pu être décelée, la moyenne a été de 80,5.

Le point de fusion des acides gras, c'est-à-dire le point où les acides dans un tube capillaire deviennent clairs, a donné aussi des chiffres très différents et dans une certaine mesure proportionnels au pourcentage d'acides gras solides, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. Dans ces huiles, la recherche qualitative de l'huile d'arachide, de graines de coton et autres a donné des résultats négatifs.

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 24, 266.
(2) *Ann. Lab. chim. Cent. delle Gab,*, vol. I, Gli Olii, Part. I.
(3) *Rap. sur les huiles d'olive de Tunisie*, 1900. *Moniteur Scientifique*, août 1900, p. 508.
(4) *Loc. cit.*

TABLEAU I. — Première Partie. — Huiles d'olive pures de Californie

Numéros des échantillons	Huiles et provenances	Densité à 15°,5 C.	Butiroréfractomètre à 15°,5 C.	Indice de réfraction	Nombre de Maumené	Température spécifique	Nombre de Hübl	Indice d'iode des acides gras liquides	Saponification	Point de fusion des acides gras en degrés centigrades	Acides gras solides %	Acides gras libres complés en acide oléique %
23,692	Huile d'olive, Chico	0,9168	68,5	1,4713	—	—	85,6	96,6	191,2	22,6	5,12	0,95
23,463	» Concord	0,9164	68,4	1,4712	48,0	106,6	85,6	91,5	191,9	21,3	4,92	0,79
22,713	» Santa Barbara	—	68,7	1,4715	—	—	85,3	94,9	191,1	22,4	5,11	0,73
22,714	» » (1)	—	68,5	1,4713	—	—	84,6	—	191,5	22,4	3,87	1,26
22,715	» » (2)	—	68,2	1,4711	—	—	84,7	—	191,3	20,5	2,02	2,73
23,458	» »	0,9169	68,7	1,4715	48,4	107,5	88,2	94,9	191,4	23,5	4,42	0,73
838	» San Diego	0,9163	69,2	1,4718	49,5	108,5	86,2	—	190,6	24,0	6,15	1,07
839	» »	0,9171	69,2	1,4718	48,4	106,0	89,0	—	189,9	21,2	4,94	3,51
840	» »	0,9169	68,9	1,4716	48,2	105.7	86,3	—	189,4	24,0	5,94	1,09
23,457	» Santa Clara	0,9166	68,3	1,4711	47,0	104,4	86,2	91,2	191,6	21,1	3,39	0,97
832	» »	0,9173	68,8	1,4715	47,6	100,1	84,9	—	189,3	20,5	5,40	0,85
834	» »	0,9168	68,8	1,4715	46,2	97,2	84,5	—	189,3	19,4	6,03	0,34
23,605	» Santa Barbara	0,9171	68,5	1,4713	47,1	104,2	88,5	94,5	191,5	20,2	2,43	1,54
798	» »	0,9177	68,8	1,4715	51,0	107,3	89,7	—	190,0	19,2	—	0,63
795	» »	0,9177	69,0	1,4717	50,0	105,2	89,7	—	189,8	19,8	4,73	0,75
796	» »	0,9177	68,8	1,4715	50,1	109,7	89,8	—	189,9	19,2	4,69	0,61
797	» »	0,9177	68,8	1,4715	50,2	105,6	89,8	—	189,7	19,6	5,44	0,63
22,617	» (Picholines rougeâtres) Berkeley (3)	—	67,3	1,4706	—	—	78,5	—	194,4	30,2	—	0,36
23,462	» (Picholines) Oroville	0,9162	66,9	1,4703	43,0	95,5	79,9	91,7	192,2	31,0	10,91	0,79
23,461	» Picholines, Guerneville	0,9162	67,5	1,4707	45,0	100,0	83,0	92,4	192,0	28,0	7,62	1,07
22,619	» Manzanillo, Berkeley (4) (5)	—	62,0 (5)	1,4672	—	—	79,6	—	191,8	24,5	—	44,40
23,456	» provenant d'olives de variétés italiennes, Santa Clara	0,9169	68,3	1,4711	47,7	106,0	84,3	93,4	191,9	23,4	7,23	0,53
831	» id.	0,9168	68,8	1,4715	46,6	98,1	85,2	—	189,3	20,6	—	0,61
833	» id.	0,9170	68,8	1,4715	48,0	101,0	84,8	—	189,8	20,2	6,55	0,65
	» provenant d'olives de diverses espèces :											
506	Los Angeles	0,9174	68,5	1,4713	38,0	98,9	84,4	—	193,1	22,4	—	0,71
836	»	0,9174	68,8	1,4715	48,2	105,7	86,0	—	190,7	24,8	—	2,51
837	»	0,9167	68,4	1,4713	45,0	98,6	84,2	—	190,3	23,6	5,16	0,51
835	»	0,9167	68,2	1,4711	44,8	98,2	82,7	—	190,4	26,0	6,19	0,96
21,091	Cloverdale	0,9167	68,8	1,4715	45,3	94,5	81,9	—	190,0	26,6	12,96	1,42
3,460	Yolo	0,9167	68,2	1,4711	47,0	104,0	85,7	93,8	190,4	23,4	6,24	2,24
22,618	Berkeley (5)	—	67,5	1,4707	—	—	83,7	—	192,5	20,7	—	8,21
23,124	Redlands	0,9171	68,2	1,4711	45,5	—	83,7	92,5	193,3	25,4	6,20	0,47
841	»	0,9168	68,8	1,4715	47,1	98,3	86,9	—	189,4	21,6	8,61	0,20
842	»	0,9168	68,7	1,4715	46,8	97,7	87,2	—	189,5	21,4	7,52	0,21
843	»	0,9169	68,6	1,4714	45,6	95,2	85,1	—	189,6	22,8	4,33	0,28
23,459	Napa	0,9162	67,7	1,4709	45,5	101,2	82,9	90,3	191,6	25,0	5,69	1,72
673	Napa (6)	0,9149 (6)	66,4	1,4699	45,5	95,0	83.3	—	189,5	21,6	7,58	12,11
23,649	Oroville	0,9164	68,0	1,4710	43,5	92,6	83,4	88,9	192,1	22,6	—	1,43

(1) Huile de seconde pression. — (2) Huile de graissage. — (3) Obtenue en 1893. — (4) Qualité inférieure. — (5) Non comprise dans la moyenne par suite du haut pourcentage d'acide libre. — (6) Huile de seconde pression.

TABLEAU I. — Deuxième Partie. — Huiles d'olive italiennes pures

Numéros des échantillons	Provenance	Densité à 15°,5 C.	Butiroréfratomètre à 15°,5 C.	Indice de réfraction	Nombre de Maumené	Température spécifique	Nombre de Hübl	Indice d'iode des acides gras liquides	Saponification	Point de fusion des acides gras en degrés centigrades	Acides gras solides °/₀	Acides gras libres comptés en acide oléique °/₀
580	Bari	0,9177	67,9	1,4709	39,6	103,1	81,8	—	191,7	28,5	—	—
933	Puglia	0,9158	67,7	1,4708	43,5	95,6	80,4	94,8	192,0	26,2	16,47	1,02
960	Bari	0,9159	67,6	1,4707	44,7	101,8	80,9	96,0	191,4	26,6	16,87	0,80
961	Bitonti	0,9162	67,6	1,4707	43,5	95,6	80,8	96,5	191,7	27,3	13,67	0,69
935	Puglia	0,9162	67,7	1,4708	44,2	97,1	80,5	95,1	191,9	29,3	15,20	1,03
936	»	0,9155	67,7	1,4708	44,8	98,4	81,8	96,2	191,5	26,2	11,07	2,79
962	Bari	0,9159	67,6	1,4707	43,5	99,1	81,2	96,5	191,8	27,9	17,72	0,62
931	Toscanja	0,9166	67,6	1,4707	44,4	97,4	80,7	89,8	189,6	25,8	5,01	0,82
932	Lucca	0,9167	67,5	1,4707	44,4	97,4	80,5	—	190,1	25,2	8,07	0,80
958	Lucca (1)	0,9158	68,0	1,4710	48,0	102,3	81,8	90,6	190,4	22,9	6,04	0,79
959	Lucca (2)	0,9164	68,0	1,4710	46,2	98,4	81,5	92,0	190,5	23,9	7,95	0,63
934	Geneo	0,9159	67,6	1,4707	42,5	96,8	81,1	92,4	190,6	24,5	8,60	0,92
952	Liguria	0,9160	68,0	1,4710	45,0	97,9	81,4	90,5	190,1	21,6	7,38	0,61
953	»	0,9161	67,3	1,4705	47,0	100,0	79,2	90,8	191,3	24,9	9,76	1,18
954	»	0,9180	68,5	1,4713	48,3	103,0	86,1	97,5	190,5	25,0	7,76	2,55
955	»	0,9157	67,8	1,4709	44,2	97,1	82,6	94,8	190,8	23,5	8.93	1,09
957	»	0,9166	68,0	1,4710	45,0	97.9	82,1	91,1	189,7	21,6	5,53	1,90
956	Abrurzi	0,9164	68,3	1,4712	49,1	104,7	84,5	98,4	190,7	28,5	13,51	0,57
	Huiles de Californie — Moyenne	0,9168	68,2	1,4711	46,8	101,6	85,1	92,8	190,6	22,5	—	0,85
	Huiles de Californie — Maximum	0,9180	69,2	1,4718	52,1	109,7	89,8	99,6	194,6	31,0	12,96	3,51
	Huiles de Californie — Minimum	0,9162	66,9	1,4703	38,0	94,5	78,5	88,9	189,3	19,2	2,02	0,20
	Huiles Italiennes — Moyenne	0,9163	67,8	1,4709	44,9	99,1	81,5	94,0	—	25,4	—	1,11
	Huiles Italiennes — Maximum	0,9180	68,5	1,4713	49,1	104,7	86,1	98,4	192,0	29,3	17,72	2,79
	Huiles Italiennes — Minimum	0,9155	67,3	1,4703	39,6	95,6	79,2	89,8	189,6	21,6	5,01	0,57

Le tableau n° II contient les résultats analytiques d'huiles de diverses espèces, quelques-unes obtenues dans le laboratoire et d'autres sous notre surveillance. La graisse de porc provient de chez Armour et C°. Toutes les huiles de coton, à l'exception du n° 1186 proviennent de l'American Cotton Oil C°. La graisse n° 23606 était un produit d'un blanc pur et parfaitement exempt d'odeur de graisse, du moins à froid. Les huiles d'arachide ont été obtenues en exprimant à froid des arachides américaines. L'huile de coco a été obtenue au moyen de cocos frais. La moutarde brune n° 770 provient du *Brassica Arvensis de Charlock ;* la moutarde noire n° 771, du *Brassica Juncea*, la moutarde jaune n° 776 du *sinapus alba*. L'huile de Colza n° 775, du *brassica Napus*, et l'huile de pavot n° 774, du *Papaver Somniferum.*

Les autres huiles ont été préparées au moyen de graines commerciales par pression à froid. Ces huiles, à l'exception de l'huile de lin, sont employées pour adultérer l'huile d'olive, et ont été analysées afin d'obtenir des renseignements plus complets sur les huiles Américaines, car on trouve difficilement des indications sur les huiles de cette espèce. Ainsi que l'avaient conseillé Sherman, Danziger et Kohnstamm, on a employé pour l'essai de Maumené un acide plus faible pour les huiles ayant un indice d'iode élevé.

Il faut remarquer la relation qui existe entre les acides gras solides, le nombre de Hübl et l'indice d'iode des acides gras liquides. Les huiles de moutarde ont un nombre de Hübl plus grand que les huiles de coton, mais comme elles ont un plus petit pourcentage d'acides gras solides, le vrai nombre d'iode, comme on l'appelle parfois, n'est qu'un peu plus élevé que le nombre de Hübl, tandis que les huiles de graines de coton, avec un grand pourcentage d'acides gras solides, ont pour les acides gras liquide un nombre d'iode beaucoup plus élevé.

La relation entre l'indice d'iode des acides gras liquides et la facilité avec laquelle les huiles peuvent sécher est surtout marquée avec les huiles de coton et les huiles de pavot. Les indices d'iode des acides gras liquides des deux huiles sont à peu près les mêmes et elles sèchent également avec la même facilité ; mais le nombre de Hübl pour l'huile de pavot est 134.9 tandis que pour l'huile de coton, il varie de 103 à 105. Dans ce cas, le nombre de Hübl ne donne aucune indication sur la facilité avec laquelle les huiles peuvent sécher. D'autre part, les huiles de colza et les huiles de coton, qui ont le même nombre de Hübl, ont pour l'oxygène des pouvoirs d'absorption très différents.

Le véritable nombre d'iode donne une bien meilleure idée de la nature des acides gras non saturés présents que le nombre de Hübl. L'échantillon n° 23606 qui a un nombre de Hübl de 69,7, mais contient 26,68 °/₀ d'acides gras solides, à un nombre d'iode pour les acides gras liquides (95,8) qui est à peu de chose près le même que celui présenté par les huiles d'olive, ce qui montre que la portion liquide de la graisse est très semblable à la portion liquide de l'huile d'olive.

Les nombres de Hübl varient beaucoup avec la méthode d'extraction des huiles. Ils sont très différents avec les huiles obtenues par pression à chaud ou par pression à froid. Les acides gras non sa-

(1) Première qualité. — (2) Seconde qualité.

turés de l'huile de coco sont très différents de ceux de l'huile de palme, les premiers ayant un nombre d'iode de 31, et les seconds de 99. Ce dernier s'accorde sensiblement avec celui de l'acide oléique, de l'acide non saturé de la graisse et des huiles d'olive.

L'indice d'iode des acides gras liquides peut être calculé d'après l'indice d'iode de l'huile et le pourcentage des acides gras solides, si l'on admet que les acides gras s'élèvent dans une huile à 95,5 %.

On obtient des acides gras liquides en retranchant des acides gras totaux les acides gras solides. Au moyen de la formule $A = \frac{I \times 100}{L}$ dans laquelle I est le nombre de Hübl et L le pourcentage des acides gras liquides, on obtient A le nombre d'iode des acides gras liquides.

Les huiles d'arachide n° 499 et 772 ont des indices d'iode très différents, mais on peut voir qu'il serait possible d'ajouter d'assez grandes quantités d'une quelconque de ces huiles à de l'huile d'olive sans changer suffisamment aucune des propriétés physiques ou chimiques pour que leur présence se manifeste d'une façon très apparente.

Le seul essai auquel on puisse se fier est la séparation de l'acide arachidique. Ces deux échantillons contenaient 3,78 et 4,12 de cet acide, avec un point de fusion à 72 à 72,5 C.

Toutes les huiles examinées, même celles qui avaient été fraîchement obtenues, renfermaient des acides gras libres présents, ce qui démontre qu'ils devaient exister comme tels dans les graines. Les 3 échantillons d'huile de coton commerciale raffinée, ne contenaient que des traces d'acide libre, tandis que dans l'échantillon n° 1186, non raffinée, on en a trouvé 2,17 %.

Une modification du procédé Babcock-Blasdale pour l'essai des huiles d'olive.

Par **M. Herbert Abraham.**

(*Journ. Amer. Chem. Soc.* **1903**, p. 968.)

Suivant Blasdale, c'est le professeur Rising qui eut le premier l'idée d'employer pour l'essai des huiles d'olive le procédé qui consiste à déterminer le facteur représentant la viscosité d'une solution de savon obtenue en saponifiant, par une quantité déterminée d'hydrate de potasse, une certaine quantité d'huile d'olive. Sur ses conseils, Babcock qui, en 1886 (1), avait déjà examiné un certain nombre d'échantillons de beurre et de ses principaux adultérants, appliqua aussi ce procédé à quelques unes des huiles grasses communes. Les résultats qu'il obtint montrèrent que le beurre donne un savon de très basse viscosité et aussi que parmi les huiles grasses, l'huile d'olive donnait le savon de la plus grande viscosité. En 1895, Blasdale appliqua ce procédé aux huiles d'olive, et il donna (2) les résultats obtenus au moyen d'huiles d'olive pures et commerciales, ainsi qu'au moyen d'huiles pouvant être employées à l'adultération de l'huile d'olive. Les huiles d'olive pure donnent des nombres variant considérablement, mais toujours plus élevés que ceux des huiles adultérées. La méthode promettait d'être surtout utile pour la recherche de l'huile de graisse, car il n'existe aucun bon procédé permettant de déterminer avec précision cette impureté dans l'huile d'olive. Cependant la difficulté d'obtenir des résultats concordants a empêché l'extension de cette méthode. L'auteur a entrepris l'étude des causes de ces divergences, et s'est efforcé d'y obvier dans la mesure du possible.

Tout d'abord, la méthode employée par Blasdale (3) fut exactement suivie. Elle fut modifiée, plus tard, en ce qui concerne les moyens de déterminer la viscosité de la solution de savon obtenue. Le viscosimètre de Doolittle fut d'abord employé, mais le prix de cet instrument avait restreint son emploi à quelques laboratoires seulement. De plus, en l'espèce, il ne paraissait y avoir aucun avantage théorique à mesurer la viscosité par la méthode de torsion et aucun inconvénient à employer un viscosimètre permettant de déterminer la vitesse d'écoulement du liquide par une ouverture donnée. Il fallait que l'instrument employé fût précis, peu coûteux, de manipulation facile, et surtout facilement maintenu à la température désirée. Le viscosimètre d'Ostwald semblait remplir mieux que tout autre ces desiderata, et l'auteur pensa qu'une comparaison de ce viscosimètre avec celui de Doolittle pourrait donner des résultats intéressants. Voici ce qui fût obtenu au moyen de solutions de sucrose :

Grammes sucre par litre	Viscosimètre de Doolittle				Viscosimètre d'Ostwald	
	I		II		III	
	Retard à 26°,6 C.	Différences	Décrément logarith.	Différences	Viscos. absolue à 20° C.	Différences
—	6,7	—	255	—	100	—
100	7,1	0,4	295	40	132	32
200	7,5	0.4	345	50	186	54
300	8,0	0,5	410	65	306	120
400	8,9	0,9	500	90	455	149
500	11,0	2,1	670	170	712	257
600	14,5	3,5	—	—	1448	736
700	21,5	7,0	—	—	—	—
800	32,8	11,3	—	—	—	—
900	71,5	38,7	—	—	—	—

(1) *Reports N. Y. State agr. Exp. Station*, 1885, p. 338, **1887**, p. 380.
(2) *Jour. am. chem. soc.* **17**, 937. — (3) *Jour. am. chem. soc.* **15**, 173.

La colonne I donne les résultats obtenus par la méthode de Doolittle, la colonne II, ceux obtenus par la méthode de Babcock et la colonne III les résultats en termes de la viscosité absolue, ce seront ceux qui seront employés dans la suite de cet article. On remarquera que les chiffres des colonnes I et III sont obtenus par lecture directe, tandis que ceux de la colonne II ont été augmentés, sans que cela les rende plus précis, en multipliant par 10.000 les décrément logarithmiques obtenus. Cependant malgré cela les écarts entre les nombres consécutifs de la colonne III sont plus grands que ceux des nombres des 2 autres colonnes. Le viscosimètre d'Ostwald est donc tout aussi délicat que celui de Doolittle. Il ne coûte que 2 francs environ, tandis que le viscosimètre de Doolittle se vend (aux Etats Unis) 65 dollars. De plus, l'instrument d'Ostwald n'exige pour un essai que la centième partie du liquide nécessaire au fonctionnement du viscosimètre Doolittle, et, par suite de sa petite dimension, il est plus facilement maintenu à la température désirée pendant l'opération.

On songea ensuite à éviter le transfert du savon d'un vase à un autre, et à employer un plus petit volume de solution. On opéra sur 100 centimètres cubes de savon seulement en employant un cinquième des quantités d'huile, de potasse et d'alcool employées par Blasdale.

En étudiant minutieusement les détails de manipulation on s'aperçut que les principales causes de variation dans les résultats obtenus étaient dues aux différences dans la quantité de potasse caustique présente en excès, à l'incomplète expulsion de l'alcool employé pendant la saponification, à l'absorption de l'acide carbonique par l'excès d'alcali durant l'expulsion de l'alcool, au changement de température pendant la détermination de la viscosité réelle, et enfin aux différences de dilution de la solution de savon. Chacun de ces points fut étudié séparément afin de déterminer les meilleures conditions de manipulation.

Quantité de potasse caustique employée. — La viscosité des solutions de savon augmente rapidement avec la quantité de potasse présente en excès sur celle qui est nécessaire à la saponification. Ainsi, avec une huile d'olive saponifiée avec 5 centimètres cubes de potasse caustique (à 25 $^0/_0$) le temps moyen d'écoulement était de 200 secondes, avec 5,2 cc., 253 secondes, avec 5,4 cc.. 310 secondes, avec 5,6 cc., 412 secondes, avec 5,8 cc., 568 secondes, avec 6 centimètres cubes, le savon était trop visqueux pour permettre une détermination précise. D'après ces expériences, il est bien évident que des quantités relativement petites d'alcali en excès produisent des changements considérables dans la viscosité de la solution. Il est donc préférable au lieu d'employer dans chaque cas une quantité fixe d'alcali, de déterminer la quantité d'alcali nécessaire à la saponification de chaque échantillon et d'employer une quantité d'alcali telle que la solution de savon renferme toujours un excès fixe de potasse caustique.

Expulsion de l'alcool. — Une huile saponifiée avec 4,80 cc. de potasse (2,50 cc. en excès) fut débarrassée de son alcool par un courant d'air passé sur la surface du liquide. La vitesse moyenne d'écoulement fut de 148 secondes. La même huile ayant reçu le même traitement fut ensuite traité par l'acide carbonique jusqu'à ce que toute la potasse fut transformée en carbonate ; son temps d'écoulement fut augmenté de 93 secondes, tandis que la solution de savon d'une autre huile dont le temps d'écoulement primitif était de 137,2 secondes fut augmenté de près de 23,8 secondes.

L'emploi de l'acide carbonique est donc à rejeter.

La même huile saponifiée comme ci-dessus a été chauffée pendant une demi-heure au bain-marie, tandis qu'on faisait passer à la surface un courant d'air exempt d'acide carbonique. Son temps moyen d'écoulement fut trouvé de 151,6 secondes. On a décidé d'employer l'air exempt d'acide carbonique.

Pour déterminer le temps nécessaire à l'expulsion de l'alcool on a fait les essais suivants : une première fraction d'huile saponifiée comme ci-dessus a donné avant l'expulsion de l'alcool un écoulement d'une durée moyenne de 143 secondes.

Une seconde fraction dans laquelle on avait fait passer pendant 15 minutes un courant d'air exempt d'acide carbonique, donna un écoulement moyen de 154,4.

Une troisième fraction, traitée pendant 10 minutes seulement par le courant d'air exempt d'acide carbonique, donna un écoulement moyen de 152 secondes.

On a estimé que 10 minutes suffisaient pour l'expulsion de l'alcool.

Effet de la température. — On a saponifié en 15 minutes avec 4,80 cc. d'hydrate de potasse, et on a fait passer un courant d'air pendant 10 minutes. A 15° C. la solution de savon avait un écoulement moyen d'une durée de 205,3 secondes ; à 16° C. 196 secondes ; à 17° C. 185 secondes ; à 18° C. 172,7 secondes ; à 19° C. 161,3 secondes, etc.

Dilution de la solution du savon. — Le temps moyen d'écoulement d'une certaine solution de savon était de 161 secondes ; la même solution fut diluée et donna les résultats consignés dans le tableau ci-dessous (n° 3).

Afin de réduire dans la mesure du possible les variations provenant de la dilution de la solution, et pour obtenir une solution d'une viscosité permettant une détermination exacte, on devra opérer de la façon suivante :

On ajoutera toujours 2,5 cc. d'hydrate de potasse en excès sur la quantité nécessaire à la saponification. Cet excès donne une viscosité relativement faible présentant l'avantage de réduire le temps nécessaire à l'opération et de donner des résultats uniformes. On emploiera 2 centimètres cubes d'alcool au minimum pour la saponification.

L'alcool sera chassé par un courant d'air exempt d'acide carbonique, passant pendant 10 minutes.

La solution de savon sera diluée à 100 centimètres cubes.

La détermination de la viscosité s'effectuera exactement à 20° C.

Méthode adoptée. — Les appareils nécessaires comprennent : des ballons exactement gradués à 100 centimètres cubes propres et secs ; une pompe à vide capable d'élever une colonne de mercure d'au moins 300 millimètres ; une pipette de 5 centimètres cubes graduée au 20e donnant de 60 à 65 gouttes de la solution de potasse par centimètre cube ; un bouchon muni d'une soupape de Kroonig pour boucher le ballon pendant la saponification, de façon à ce que les vapeurs puissent s'échapper sans qu'une

rentrée d'air soit possible ; un bain-marie et des tubes en U pour extraire l'acide carbonique de l'air, enfin un viscosimètre d'Ostwald et ses accessoires.

Comme réactifs on emploiera une solution d'hydrate de potasse contenant exactement 0,25 gr. par centimètre cube ; de l'alcool à peu près exempt d'impuretés et neutre ; une solution alcoolique de phénol phtaléine à 1 millième.

Pour la détermination, on pèsera exactement 2 fois 3 grammes de l'huile à essayer que l'on introduira dans 2 ballons gradués à 100 centimètres cubes en prenant soin de n'en point faire couler sur le col. Dans l'un des ballons on ajoutera, au moyen de leurs pipettes respectives, 5 centimètres cubes de la solution de potasse et 2 centimètres cubes d'alcool. On ferme et chauffe au bain-marie de 10 à 15 minutes, temps suffisant pour effectuer la saponification. On verse le savon dans un verre, on rince avec 100 centimètres cubes d'alcool pur, ajoute 10 à 12 gouttes de phénolphtaléine et titre avec l'acide chlorhydrique. On calcule la quantité de potasse nécessaire pour que, dans l'opération suivante, il y en ait 2,5 cm. en excès sur celle nécessaire à la saponification.

Dans cette opération, lorsque la saponification est achevée, on munit la fiole d'un bouchon portant 2 tubes ; le plus court est mis en communication avec la pompe à vide et le plus long arrive à 5 ou 10 millimètres au-dessus de la surface du liquide. Lorsque tout l'alcool et la majeure partie de l'eau sont évaporés et que le savon a à peu près la consistance de la mélasse, on remplit à moitié la fiole avec de l'eau bouillante. Le savon doit être dissous en une ou deux minutes ; on refroidit alors dans un courant d'eau froide et lorsque la solution est ramenée à peu près à la température ordinaire, on complète le volume avec de l'eau distillée froide et on agite soigneusement.

Le viscosimètre doit être lavé à l'alcool et à l'éther ensuite, puis plongé dans un cylindre rempli d'eau dont la température est maintenue exactement à 20° C. Il faut avoir grand soin, en introduisant les 3 centimètres cubes de savon dans le viscosimètre, de ne pas introduire en même temps des bulles d'air qui provoqueraient la mousse. La première lecture est généralement à rejeter ; on en fait ensuite une série d'autres et on fait la moyenne des plus concordantes. Il ne devrait pas y avoir entre elles des différences de plus de 2 secondes.

Comme les appareils sont faits de tubes capillaires ayant des diamètres différents, il sera bon d'en choisir un dont le temps d'écoulement avec de l'eau pure soit d'environ 100 secondes.

On calcule la viscosité absolue au moyen de la formule suivante :

$$v^l = \frac{S^l}{t} t^l,$$

dans laquelle t^l = le temps d'écoulement, S^l = la densité du liquide et t le temps d'écoulement pour de l'eau dans les mêmes conditions.

Les densités des solutions de savon obtenues au moyen des principales huiles ont donné des nombres moyens si voisins de 1,7 que l'on peut substituer ce nombre à S^l dans la formule ci-dessus.

Une erreur maxima de 0,005 n'affecterait du reste v^l que de 0,5 à 0,7. La formule peut donc se réduire à $v^l = kt^l$ ou k est une constante pour l'appareil employé.

La vapeur de v^l pour de l'huile d'olive pure et fraîche varie de 165 à 185. Pour la plupart des autres huiles, elle varie de 125 à 135.

Il faut déterminer la viscosité de la solution de savon aussitôt après son obtention, car si on la détermine après plusieurs jours, on peut la trouver augmentée ou diminuée.

La viscosité de la solution de savon comme facteur dans les analyses d'huile.

Par **M. H. C. Sherman et H. Abraham.**

(*Journ. Amer. Chem. Soo.*, **1903**, 977.)

Dans le travail suivant, les viscosités des solutions de savon de potasse obtenues au moyen de plusieurs huiles végétales et de quelques huiles animales ont été déterminées par la méthode décrite précédemment par l'un de nous (1).

Les densités et les nombres de Hübl ont été déterminés comme dans nos premières recherches (2). Le nombre spécifique de Maumené est l'élévation de température obtenue en mélangeant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique avec 50 grammes d'huile ; le résultat est exprimé en pourcentage de l'élévation obtenue avec 50 grammes d'eau traités dans les mêmes conditions. On s'est servi d'acide concentré chimiquement pur, à l'exception des cas ou la réaction était trop violente, ou l'on s'est alors servi d'acide à 89 %.

Toutes les huiles d'olive essayées ont été achetées comme huile d'olive pure dans la ville de New-York, bien que quelques-unes soient de qualité inférieure et de bas prix. A l'exception du n° 18, toutes les graisses, huiles de coton et de maïs, ainsi que le premier échantillon d'huile de lin ont été fournis par les fabricants comme des spécimens type pur. Les autres échantillons ont été achetés chez des commerçants dignes de confiance et sont supposés purs.

---

(1) V. l'article précédent.
(2) *Amer. Chem. Soc.*, 23, 168.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Nos	Huiles et provenances	Poids spécifique	Nombre de Hübl	Nombre de Maumené	Vicosité
1	Olive, Lucca, 1903	0,9144	79,7	88	168,4
2	Olive, Marseille, 1903	0,9152	82,3	91	168,0
3	Olive, Nice, 1903	0,9156	81,5	88	174,6
4	Olive, Bordeaux, 1903	0,9158	81,0	88	185,5
5	Olive, Bordeaux, 1903	0 9160	81,6	88	185,7
6	Olive, Californie, 1903	0,9160	86,0	93	180,0
7	Olive, Bordeaux, 1903	0,9162	80,6	87	174,4
8	Olive, Marseille, 1903	0,9162	83,9	97	145,8
9	Olive, Lucca, 1901	0,9165	80,5		165,8
10	Olive, Bordeaux, 1903	0.9165	84,5	100	151,9
11	Olive, origine inconnue, 1899	0,9170	84,5	100	153,7
12	Olive, » » , 1903	0,9171	81,5	89	168,0
13	Olive, » » , 1901	0.9177	86,1	106	157.9
14	Graisse, 1re qualité, 1903	0,9165	72,1	92	135,0
15	Graisse, 2e » 1903	0,9181	74,2	99	133,1
16	Graisse, 3e » 1903	0.9187	63,9	79	126,9
17	Graisse du commerce, 1900	0,517	73,3	106	122,9
18	Graisse pour lubrifier, 1899	0 919	72,5	88	128,1
19	Amande du commerce, 1899	0,919	98,1	114	167,8
20	Arachide, 1899	0,917	105,9	176	126,6
21	Ricin, cristalline, 1899	0.964	86,9	94	126,6
22	Coton, 1re d'été jaune, 1900	0,920	102,8	161	127,9
23	Coton, blanche d'été, 1900	0,923	105,2	171	126,6
24	Coton, vieil échantillon	0,926	103,3	197 (1)	126,6
25	Colza du commerce, 1901	0.920	107,4	144 (1)	125,6
26	Colza, origine inconnue	0,920	108,6		125,7
27	Colza, origine inconnue, vieille	0,926	99,3		124,7
28	Colza du commerce, 1901 ?	0,974	56,6		123,2
29	Sesame du commerce, 1899	0,924	105,3	158	139,2
30	Mais. de glucoserie, 1900	0,924	117,2	174	126,6
31	Pavot, origine inconnue	0,925	125,3	212 (1)	123,9
32	Lin du Dakota, 1900	0,934	180,1	300 (1)	126,6
33	Lin du commerce, 1898	0,938	177,1	298 (1)	126,6

Comparaison de la viscosité avec d'autres constantes. — Dans la table ci-dessus les huiles d'olive sont classées d'après leur densité, et on remarquera qu'à quelques exceptions près l'augmentation dans la densité correspond à un nombre de Hübl et à un nombre de Maumené plus élevés, tandis qu'au contraire la viscosité diminue généralement. On peut mettre ces faits en évidence en faisant les moyennes comme ci-dessous :

	Densité	Nombre de Hübl	Nombre de Maumené	Viscosité
Huiles nos de 1 à 7	0,9156	81,8	89	176,7
Huiles nos de 8 à 13	0 9168	83,5	98	157,2

Le premier groupe donne des moyennes qui indiqueraient des huiles pures d'excellente qualité, et la viscosité est élevée. Le second groupe au contraire, donne des résultats semblant indiquer des huiles de qualité inférieure, et la viscosité est beaucoup moins élevée. Il est bon de remarquer que 5 des huiles du premier groupe étaient vendues comme de qualité supérieure, tandis que 4 des 6 échantillons du second groupe étaient des huiles de bas prix.

Les expériences suivantes furent entreprises en vue de déterminer si la viscosité d'un mélange d'huiles correspondrait à celle calculée d'après les constituants du mélange.

Nature de la solution de savon	Viscosité	
	Trouvé	Calculé
Huile d'olive	168,4	
Huile de graisse de porc	128,1	
3/4 olive, 1/4 huile de graisse	158,6	158,4
1/2 olive, 1/2 huile de graisse	147,6	148,2
1/4 olive, 3/4 huile de graisse	137,8	138,2
Huile d'arachide	126,6	
3/4 olive, 1/4 arachide	143,6	158,0
1/2 olive, 1/2 arachide	134,2	147,5
1/4 olive, 3/4 arachide	129,0	137,1
Huile de coton	127,9	
9/10 olive, 1/10 huile de coton	152,0	164,4
3/4 olive, 1/4 huile de coton	142,6	158,3
1/2 olive, 1/2 huile de coton	132,1	148,2

(1) Déterminé avec de l'acide à 89 %.

Il ressort de cette table que la viscosité trouvée des mélanges d'huile d'olive et d'huile de graisse correspond sensiblement à la viscosité calculée, tandis qu'au contraire l'addition d'huile de coton ou d'huile d'arachide à l'huile d'olive produit dans la viscosité un changement plus grand que celui qu'on pourrait prédire par le calcul.

Un résultat similaire, mais plus frappant encore, fut obtenu en examinant des mélanges de solutions de savon provenant d'acides gras purs. De tels mélanges donnent aussi des viscosités plus basses que celles qui résultent du calcul avec 3 grammes d'acide laurique, traités comme il est indiqué plus haut pour les huiles grasses, on obtint une viscosité de 126,6. L'acide oléique donna une viscosité de 239,7, tandis que l'acide stéarique fournit une solution de savon trop visqueuse pour être essayée aux températures ordinaires. Cependant, de grandes proportions des solutions d'oléate et de stéarate purent être ajoutées à la solution du laurate sans augmenter sensiblement sa viscosité.

Comme les huiles peuvent, au contact de l'air, être oxydées d'une façon suffisante pour affecter sérieusement les constantes dont on se sert généralement dans l'analyse des huiles, on a recherché quel pouvait être l'effet de cette oxydation sur la viscosité. D'une façon générale, il semble que cette oxydation ait, pour effet, de diminuer la viscosité des huiles d'olive et d'amande qui ont une viscosité élevée, tandis que les huiles qui ont une viscosité plus faible sont moins affectées. Un échantillon d'huile d'olive abandonné pendant plusieurs mois dans une bouteille non bouchée subit, une diminution de 7 unités dans le nombre de Hübl et de 25 unités dans la viscosité. Avec une huile d'amande, semblablement exposée pendant un temps plus long encore, le nombre de Hübl passa de 98,1 à 84,6 et la viscosité de 167,8 à 123,8. D'autre part, un échantillon d'huile de graisse exposé pendant un temps suffisamment long pour que le nombre de Hübl passe de 76,3 à 66,7 ne montra pas de changement appréciable dans la viscosité, et pour plusieurs échantillons d'huiles de coton, de maïs et de lin chez lesquels l'oxydation atmosphérique avait occasionné des pertes de 10 à 40 unités dans le nombre de Hübl, la diminution de viscosité ne fut jamais de plus de 4 unités.

En résumé, on peut dire que les huiles d'olive et d'amande fournissent des solutions de savon d'une viscosité considérablement plus grande que celle obtenue avec d'autres huiles grasses plus ordinaires. Les huiles d'olive semblent fournir des viscosités d'autant plus grandes qu'elles sont de meilleure qualité.

L'abaissement de la viscosité dû à l'addition d'autres huiles, fournit une nouvelle méthode pour la recherche des adultérations des huiles d'olive et d'amande. Ainsi que l'a indiqué Blasdale, cette méthode sera particulièrement utile pour la recherche de l'huile de graisse. Exposées à l'air à la température ordinaire, les huiles d'olive et d'amande perdent beaucoup de leur viscosité.

Bien qu'il ne soit pas possible d'expliquer la cause des hautes viscosités des huiles d'olive et d'amande, il semble qu'il faille en trouver la raison plutôt dans les rapports qui existent entre les divers acides gras présents, qu'à la présence de quelque constituant spécial, et il est probable que des résultats intéressants seraient fournis par l'étude des viscosités des solutions de savon provenant d'acides gras purs et de leurs mélanges.

L'origine et la nature de l'acide libre qui se forme dans la réaction de Hübl avec les composés non saturés.

Par **M. Harry Ingle**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, **1902**, p. 587).

Depuis qu'il a été proposé en 1884, le réactif de Hübl — solution d'iode et de chlorure mercurique — a été largement employé comme moyen d'identification dans l'analyse des graines et des huiles. Dans ce mémoire, je me propose de décrire quelques expériences que j'ai faites sur l'origine de l'acide libre qui se forme dans la réaction de Hübl et qui a été l'objet de nombreuses controverses.

Schweizer et Lungwitz [1] croient avoir démontré que cet acide résulte de la substitution d'iode à une portion de l'hydrogène dans le corps gras et de la formation concomitante d'acide iodhydrique libre. Ils considèrent donc, comme « vrai indice d'iode » la différence entre le double de la quantité d'iode ainsi converti en acide iodhydrique et la quantité totale d'iode absorbé.

En 1895, Woller [2] a montré que la solution de Hübl devenait plus stable par l'addition d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique concentré, et Ephraïm [3] a obtenu, avec une solution alcoolique de chlorure d'iode, des indices d'iode analogues à ceux que fournit le réactif Hübl.

L'inventeur lui-même de ce réactif a exprimé l'avis que le principe actif de la solution n'était autre chose que le chlorure d'iode, et a isolé un composé $C^{18}H^{34}IClO^{2}$, produit d'addition d'acide oléique et de chlorure d'iode.

Les réactions qui se passent dans la solution de Hübl seule ou en présence de corps gras ont fait l'objet d'une série de recherches classiques de la part de Vijs [4]. Celui-ci est arrivé à la conclusion que c'est l'acide hypoïodeux HOI, et non le chlorure d'iode ICl, qui est le principe actif et que la formation d'acide libre était due à la décomposition des dérivés iodochlorés — qui sont des produits secondaires — avec mise en liberté d'acide chlorhydrique et reconstitution des doubles liaisons. Il n'explique pas cependant pourquoi ces doubles liaisons reconstituées ne déterminent pas une nouvelle absorption d'iode.

---

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1895**, pp. 130 et 1030.
(2) *Zeitsch. ang. Ch.*, **1895**, pp. 1786 et 1831.
(3) *Zeitsch. anal. Chem.*, **1895**, p. 254.
(4) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **1898**, pp. 610, 698, 699.

Henriques et Kühne [1] contestent la manière de voir de Vijs, suivant laquelle l'acide libre serait l'acide chlorhydrique, en s'appuyant sur le fait que le glycéride mixte oléodistéarique retiré de la graisse de Mkaoi, fournit un iodochlorure lequel perd d'abord son iode sous l'action de la potasse caustique. D'après ces chimistes, l'acide libre formé dans la réaction de Hüble serait plutôt l'acide iodhydrique.

A l'assertion de Vijs, suivant laquelle l'acide hypoïodeux serait le principe actif, Marshall [2], oppose le fait que les mêmes indices d'iode s'obtiennent en employant soit la solution de Vijs, soit la sienne (monochlorure d'iode dans le tétrachlorure de carbone sec) et que cette dernière agit plus vite et ne donne pas lieu à la formation d'acide. Il en résulte que l'acide hypoïodeux ne peut pas être la substance active attendu qu'il ne peut pas prendre naissance dans les conditions de l'expérience.

J'ai épuisé la liste des travaux publiés sur l'origine de l'acide libre. Mais avant d'aborder les expériences que j'ai faites moi-même, je ferai remarquer que — en admettant la manière de voir de Vijs concernant la nature de la substance active — la formation d'acide libre peut s'expliquer d'une autre manière qui a l'avantage de faire disparaître l'objection que j'ai formulée plus haut, à savoir : pourquoi les doubles liaisons reconstituées ne déterminent-elles pas une nouvelle absorption d'iode ?

Lorsque les groupes non saturés absorbent de l'acide hypoïodeux pour former des oxyiodures, d'après l'équation :

$$(1)\qquad -CH=CH- + I.OH = -CHI.CHOH-$$

il reste en solution une molécule d'acide chlorhydrique pour chaque molécule d'acide hypoïodeux absorbé. La phase suivante, c'est-à-dire, la transformation de l'oxyiodure en iodochlorure, est probablement une réaction reversible, de même que la formation d'acide hypoïodeux à partir du chlorure d'iode et de l'eau, et doit par conséquent dépendre de la concentration de l'acide chlorhydrique et de la substance, ainsi que la proportion d'eau dans la solution. La transformation :

$$(2)\qquad -CHI.CHOH- + HCl = -CHI.CHCl- + H^2O,$$

ne saurait jamais être complète, et une certaine quantité d'acide chlorhydrique doit nécessairement rester en solution.

Tous les facteurs indiqués par Vijs [3] comme favorisant ou retardant la formation d'acide libre dans la solution, agiront dans le même sens sur la réversion de la réaction, excepté toutefois le cas suivant : Vijs affirme que la dilution de la solution au moyen de chloroforme, diminue la quantité d'acide libre formé, alors que, d'après la manière de voir que je viens d'exposer, la dilution au moyen de chloroforme ne devrait pas exercer d'influence sur la formation d'acide libre ou même la favoriser. Je reviendrai sur cette question plus loin.

Mais, ainsi que j'espère le prouver, aucune des théories mentionnées plus haut — substitution, décomposition du produit d'addition iodochloré avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, transformation incomplète des oxyiodures en iodochlorures — n'indique la source réelle de l'acide libre. En 1896, Erlenmeyer [4] a obtenu, avec l'acide cinnamique et le chlorure d'iode anhydre, un produit d'addition — l'acide β-phényle-α-iodo-β-chloropropionique $C^6H^5.CHCl.CHI.COOH$ — qui, sous l'action de l'eau, même à froid, se convertit en acide β-phényle-α-iodo-β-oxypropionique $C^6H^5.CHCl.CHI.COOH$. et acide chlorhydrique, tandis que l'iodure de potassium en solution aqueuse le réduit en acide cinnamique. Ces observations m'ont suggéré une explication satisfaisante de la formation d'acide libre dans la réaction Hübl.

Les liaisons doubles absorbent du chlorure d'iode et l'eau, qui se trouve toujours, soit dans la solution de Vijs, soit dans la solution de Hübl, agit sur l'iodochlorure avec élimination d'iode ou de chlore, ou de tous les deux, et forme des dérivés hydroxylés analogues aux alcools ou aux glycols :

$$(3)\qquad \begin{array}{c} -CHCl \\ | \\ -CHI \end{array} + \begin{array}{c} H^2O \\ \\ H^2O \end{array} = \begin{array}{c} -CH.OH \\ | \\ -CH.OH \end{array} + \begin{array}{c} HCl \\ \\ HI \end{array}$$

Il ne se forme pas de nouvelles doubles liaisons et, par conséquent, la quantité d'iode absorbé est indépendante de la quantité d'acide formé.

Les conditions qui, d'après Vijs, tendent à augmenter ou à diminuer la quantité d'acide formée doivent exercer la même influence sur la formation d'acide libre dans la décomposition des iodochlorures en composés hydroxylés et acide chlorhydrique ou iodhydrique. C'est ainsi que la solution de Waller retarde la formation d'acide chlorhydrique par ce qu'elle rend réversible la réaction exprimée par l'équation (3) en ce qui concerne l'atome de chlore.

Réactifs employés

Solution de Vijs. — Cette solution a été préparée d'après la formule de Vijs, en faisant passer un courant de chlore sec dans une solution de 12,7 gr. d'iode dans 1 litre d'acide acétique glacial jusqu'à changement de coloration caractéristique. En chauffant doucement la solution au bain-marie, le chlore en excès se combine à l'acide acétique pour former de l'acide chloracétique, et la solution ainsi traitée devient remarquablement stable.

Solution de Hübl modifiée. — Pour les expériences instituées en vue de déterminer la quantité d'acide libre formée dans l'action du chlorure d'iode sur les corps gras, etc., la solution de Vijs ne peut être

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1899, p. 377. — (2) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1900, p. 213.
(3) *Journ. Soc. Chem Ind.*, 1898, p. 699. — (4) *Liebig's Annalen*, t. CCLXIX, p. 263.

employée, et il a fallu recourir à la solution de Hübl. Le titre de celle-ci change d'ordinaire si vite qu'on ne sait pas, s'il faut la titrer avant ou après l'expérience. C'est pourquoi j'ai adopté la modification proposée par Vijs et qui consiste à garder séparément la solution d'iode et la solution de bichlorure de mercure et à ne les mélanger qu'au moment de l'expérience. Ces solutions sont préparées en faisant dissoudre 25 grammes d'iode dans 500 centimètres cubes d'alcool à 96 % et 30 grammes de bichlorure de mercure également dans 800 centimètres cubes d'alcool à 96 %.

Pour l'analyse, on pèse 0,1 à 0,2 gr. de substance que l'on fait dissoudre dans 10 à 20 centimètres cubes de chloroforme, on ajoute 15 centimètres cubes de la solution de bichlorure de mercure et immédiatement après 15 centimètres cubes de la solution d'iode, on abandonne le mélange à lui-même pendant 16 heures et on titre comme à l'ordinaire au moyen d'hyposulfite de soude l'iode en excès. D'autre part, on additionne 15 centimètres cubes de la solution d'iode d'eau et d'iodure de potassium et on titre au moyen de la même solution d'hyposulfite de soude la différence entre les deux résultats donne la quantité d'iode absorbée. La solution d'iode dans l'alcool est très stable et son titre diminue à peine de 0,1 cc. d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude par semaine.

Vijs conseille d'ajouter à la solution d'iode 0,5 cc. d'acide chlorhydrique concentré par 500 centimètres cubes de solution, de façon à lui donner la même acidité que la solution de Hübl acquiert pendant une journée. Mais l'auteur a trouvé que cette modification ne présentait aucun avantage.

Chloroforme. — Le chloroforme employé dans ces recherches a été purifié par lavage à l'acide sulfurique et au bichromate de potasse jusqu'à ce qu'il n'y eut plus réduction de cet oxydant. Le chloroforme a ensuite été lavé par l'eau, par une solution de carbonate de soude, et de nouveau par l'eau, séché sur du chlorure de calcium et distillé. Le chloroforme ainsi purifié a été additionné de 1 centimètre cube d'alcool absolu par litre. Si l'on n'ajoute pas d'alcool et que l'on ne garde pas le chloroforme à l'obscurité, il devient non seulement acide, mais met encore en liberté l'iode de l'iodure de potassium, grâce à la formation intermédiaire d'oxychlorure de carbone :

$$CH - Cl^3 + O = COCl^2 + HCl$$
$$COCl^2 + 2\,KI = CO + 2\,KCl + I^2$$

Solution de Waller modifiée. — En vue d'éviter l'action sur l'alcool de l'acide hypoïodeux éventuellement formé, j'ai employé la modification apportée par Waller à la méthode de Hübl. Comme l'acidification de la solution d'iode par l'acide chlorhydrique concentré introduit de l'eau dans la réaction, ce qui complique les choses, j'ai pris le parti de saturer d'acide chlorhydrique gazeux et sec la solution de Hübl. Le gaz chlorhydrique a été obtenu en faisant bouillir l'acide chlorhydrique concentré et faisant passer la vapeur dans de l'acide sulfurique concentré. J'ai employé 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pour 300 centimètres cubes de solution de Hübl. La solution obtenue renfermait 42 grammes environ d'acide chlorhydrique par litre, ce qui représente plusieurs fois la quantité employée par Waller. Il était intéressant de déterminer l'action de l'acide chlorhydrique en excès. Suivant Schützenberger (1), l'acide chlorhydrique et le chlorure d'iode se combinent pour former un composé instable ICIHCl. Cette substance se trouve sans doute dans la solution de Waller, ainsi que dans la solution qui vient d'être décrite.

Détermination de l'acide libre formé dans l'action de la substance sur la solution de Hübl. — Après avoir titré l'iode en excès, suivant la méthode de Schweitzer et Lungwitz, l'acide libre a été dosé en ajoutant une solution concentrée d'iodate de potasse et titrant l'iode mis en liberté. La réaction entre l'iodate et l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique s'effectue d'après l'équation :

$$6\,HCl + KIO^3 + 5\,KI = 6\,KCl + 3\,H^2O + 3\,I^2.$$

Pour chaque molécule d'acide libre, il y a donc mise en liberté d'un atome d'iode. J'ai remarqué que la solution de Vijs prend peu à peu une coloration brun foncé pendant la réaction, ce qui indique une mise en liberté d'iode. Ce phénomène qui a aussi été observé avec d'autres substances traitées par la solution de Vijs peut être déterminé pas l'une des causes suivantes :

a) La substance absorbe du chlore avec dégagement d'iode. Mais cette interprétation ne tient pas compte de la formation d'acide libre.

b) Il peut y avoir substitution de chlore à l'hydrogène de la substance, avec formation d'acide iodhydrique libre :

$$>CH + ICl = >CCl + HI.$$

L'acide iodhydrique mis en liberté agirait sur le chlorure d'iode en excès pour former de l'acide chlorhydrique et de l'iode libre :

$$HI + ICl = HCl + I^2.$$

Ceci expliquerait la mise en liberté d'iode et la formation d'acide libre. Mais, les expériences faites avec le stilbène (voir plus loin) ne s'accordent pas bien avec cette interprétation. De plus, cette réaction devrait se produire tout aussi facilement dans la solution de Marshall que dans celle de Vijs. Mais il s'est trouvé que la solution de Marshall ajoutée à du stilbène en l'absence d'humidité ne donnait pas lieu à une mise en liberté d'iode. Par contre, si l'on exposait le mélange à l'air ou si l'on soufflait dessus, il y avait dégagement lent d'iode libre. Cette mise en liberté d'iode n'était pas due à l'action de l'eau sur le chlorure d'iode, comme le suppose Marshall, vu que, par l'addition d'eau à la solution de Marshall, l'iode ne commence à se dégager qu'au bout d'un certain temps, tandis que, en présence de stilbène, le dégagement d'iode est immédiat. Ces faits tendent à montrer que, dans la solution de Vijs, c'est l'eau qui détermine la mise en liberté d'iode dans la réaction avec le stilbène.

c) L'eau pourrait déterminer la mise en liberté d'iode de deux manières. Elle agirait, comme l'admet Vijs, simplement comme un corps qui absorbe l'acide formé par suite du dédoublement du produit d'addition, avec reconstitution de la double liaison. Dans ce cas, en opérant sur le stilbène, dont le produit d'addition chloroiodé perd simultanément du chlore et de l'iode sous forme d'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique, il devrait y avoir formation d'une triple liaison et production de tolane :

$$C^6H^5.\ CHCl.\ CHI.\ C^6H^5 = C^6H^5.\ C \equiv C.\ C^6H^5 + HCl + HI.$$

L'acide iodhydrique formé agirait ensuite sur le chlorure d'iode, comme il a été dit plus haut. Mais pour plusieurs raisons, cette interprétation paraît peu plausible.

Il ne reste donc, pour expliquer l'action de l'eau dans la mise en liberté d'acide iodhydrique et formation subséquente d'iode libre, qu'à admettre l'interprétation brièvement mentionnée dans l'introduction, à savoir : que la double liaison fixe d'abord du chlorure d'iode et que l'eau agit sur le produit d'addition avec formation de dérivés hydroxylés et mise en liberté simultanée d'acide chlorhydrique et d'acide iodhydrique. Dans le cas de stilbène, on aurait donc :

$$C^6H^5.\ CHI.\ CHCl.\ C^6H^5 + 2\,H^2O = C^6H^5.\ CHOH.\ CHOH.\ C^6H^5 + HI + HCl.$$

Si cette interprétation est juste pour les réactions qui se passent dans la solution de Vijs, des transformations analogues devraient avoir lieu dans la solution de Hübl, et comme la proportion d'eau y est plus forte, la quantité d'acide formée devrait y être plus grande.

[La partie expérimentale de l'intéressant travail de M. Ingle étant trop vaste pour être reproduite *in extenso*, nous nous bornons à la résumer. Pour mieux se rendre compte du mécanisme des réactions qui se passent durant la détermination de l'indice d'iode des corps non saturés, l'auteur a commencé ses expériences par des corps non saturés bien définis et purs — stilbène, stirolène — pour passer ensuite aux corps gras. Réd.]

Pour élucider ce point, l'indice d'iode du stilbène ou diphénylméthylène pur $C^6H^5.\ CH = CH.\ C^6H^5$ a été déterminé par la méthode de Vijs et par la méthode de Hübl modifiée (1). Voici les résultats obtenus :

STILBÈNE. — Indice d'iode théorique : 141,1

Méthode employée	Quantité employée	Chloroforme employé	Iode ajouté = cent. cube d'hyposulfite	Iode absorbé = cent. cube d'hyposulfite	0,2 gr. d'iode = cent. cube d'hyposulfite	Iode mis en liberté par l'acide formé	Indice d'iode	Acide libre exprimé en iode
Vijs	0,1579	1 c. c.	41,5	14,5	13,3	—	138,0	—
»	0,1078	10 »	42,75	9,65	13,35	—	134,1	—
»	0,1363	25 »	40,8	11,9	13,3	—	131,2	—
Hübl modifiée .	0,1378	10 »	46,7	11,7	13,35	9,55	128,2	104,7
» » .	0,1246	10 »	45,2	10,1	13,0	8,5	125,6	105,8
» » .	0,1347	10 »	46,3	11,4	13,35	9,0	126,8	106,8
» » .	0,1556	10 »	46,3	13,0	13,35	10,8	125,1	104,0

Ces expériences montrent que dans la réaction de Hübl, il y a élimination non seulement d'iode, mais encore de chlore. Cependant, le produit d'addition chloroiodé ne perd pas la totalité de son halogène. La quantité éliminée représentait 82 et 84 % de la quantité absorbée ou 74 et 75 % de la quantité théorique.

Si l'eau est la cause de cette élimination de chlore et d'iode sous forme d'acide chlorhydrique et iodhydrique, on devrait obtenir des quantités plus grandes d'acides en augmentant la proportion d'eau. La détermination de l'indice d'iode par la méthode Hübl modifiée, avec addition de 10 centimètres cubes d'eau pour 15 centimètres cubes de solution d'iode et 15 centimètres cubes de solution de bichlorure de mercure a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

Substance employée	0,1252
Iode ajouté = centimètre cube d'hyposulfite.	44,5
0,2 gr. d'iode = centimètre cube d'hyposulfite.	12,9
Iode absorbé = centimètre cube d'hyposulfite.	11,50
Iode mis en liberté par l'acide. . .	10,0
Indice d'iode	142,5
Acide libre exprimé en iode.	125 %

On voit que l'absorption d'iode est à peu près égale à la quantité théorique et que l'acide libre formé constitue, exprimé en iode, 86 % de l'iode. Si l'acide formé provenait d'une simple substitution, sa proportion ne pourrait dépasser 50 % de l'iode absorbé.

L'auteur a isolé le produit intermédiaire — l'iodochlorure de stilbène — qui se forme dans l'action de la solution de Vijs sur le stilbène. L'analyse de ce produit a donné des nombres correspondant à la formule $C^{14}H^{12}ICl$.

L'étude approfondie de l'action de l'alcool aqueux sur l'iodochlorure a conduit l'auteur à formuler comme il suit les transformations qui ont lieu dans cette réaction :

(1) On a employé pour chaque essai 25 centimètres cubes de la solution de Vijs et dans la méthode de Hübl modifiée 15 centimètres cubes de la solution d'iode et 15 centimètres cubes de la solution de bichlorure de mercure.

L'eau commence par agir sur une portion du stilbène iodochloré en formant le dérivé hydroxylé correspondant et mettant en liberté simultanément de l'acide iodhydrique et de l'acide chlorhydrique :

(1) $C^6H^5.\ CHCl.\ CHI.\ C^6H^5 + 2H^2O = C^6H^5.\ CHOH.\ CHOH.\ C^6H^5 + HI + HCl$

L'acide iodhydrique formé attaque une nouvelle portion de la substance et, comme l'iodure de potassium, la réduit à l'état de stilbène :

(2) $C^6H^5.\ CHCl.\ CHI.\ C^6H^5 + HI = C^6H^5.\ CH : CH.\ C^6H^5 + HCl + I^2$

Il y a en même temps mise en liberté d'iode et formation d'acide chlorhydrique libre.

Si les deux réactions portaient sur la totalité de la substance, l'iode mis en liberté par l'eau seule, plus celui mis en liberté par l'addition d'iodate de potasse, devrait représenter la totalité d'halogène exprimé en iode et contenu dans l'iodochlorure. Comme, ainsi que le montre l'équation n° 2, l'acide iodhydrique mis en liberté est immédiatement converti en iode avec formation concomitante d'acide chlorhydrique, la réaction doit aboutir à l'élimination totale de l'iode sous forme d'acide iodhydrique. Mais comme la même réaction a pour résultat l'augmentation de la concentration de l'acide chlorhydrique, le chlore n'est pas éliminé entièrement à l'état d'acide.

L'expérience a complètement confirmé cette déduction théorique.

L'auteur a encore cherché à démontrer par l'expérience que les acides libres formés dans la réaction de Hübl ne proviennent pas du dédoublement du dérivé iodochloré avec mise en liberté d'acide iodhydrique et chlorhydrique et reconstitution de la double liaison. A cet effet, l'auteur a fait bouillir le stilbène iodochloré avec de l'aniline. Il n'a pas obtenu trace de tolane. Le stilbène s'est régénéré d'après l'équation :

$$C^6H^5.\ CHCl.\ CHI.\ C^6H^5 + C^6H^5AzH^2 = C^6H^5.\ CH : CH.\ C^6H^5 + ClC^6H^4.\ AzH^2.\ HI.$$

Les expériences faites par l'auteur sur le styrolène et sur une série d'huiles de lin ont apporté de nouvelles preuves à l'appui de sa manière de voir. De toutes ces recherches l'auteur tire les conclusions générales suivantes :

I. L'acide libre qui se forme dans l'action de la solution de chlorure d'iode sur les composés non saturés résulte de l'action de l'eau sur les dérivés iodochlorés formés, et sa quantité dépend de la constitution du corps non saturé et de la quantité d'eau en présence.

II. La nature de l'acide varie avec la constitution du corps non saturé, mais la coloration produite dans la solution de Vijs, indique assez bien sa nature.

III. Quelques-uns des dérivés iodochlorés sont réduits par l'action de l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode, ce qui a pour résultat de réduire l'absorption réelle d'iode.

IV. Les erreurs provenant de cette source peuvent être évitées, soit en employant une quantité plus grande de chloroforme, soit en ajoutant de l'eau à la solution de Hübl. En toute occurrence, le résultat exact ne peut être obtenu que lorsqu'on tient compte des propriétés des dérivés iodochlorés formés.

V. Il convient, dans tous les cas, d'ajouter de l'eau à la solution avant d'ajouter l'iodure de potassium.

VI. Ce n'est pas l'acide hypoïodeux, mais le chlorure d'iode qui est la substance active dans la réaction d'addition.

VII. La solution de Waller renferme un produit d'addition de chlorure d'iode et d'acide chlorhydrique et, comme ce produit doit se dédoubler avant d'agir sur les corps non-saturés, il est non seulement plus lent dans son action que la solution de Hübl, mais encore, dans quelques cas, il peut donner des résultats tout à fait erronés.

VIII. Certains atomes de carbone réunis par une double liaison peuvent ne pas absorber l'iode d'une solution de Hübl fortement acide, par suite de l'action protectrice des groupes avoisinants.

IX. En déterminant l'indice d'iode d'une substance par la solution de Waller modifiée, par la solution de Vijs et par celle de Hübl, de même que l'acide formé dans le dernier cas, il est possible de déterminer non seulement le nombre des doubles liaisons, mais encore leur position dans la molécule par rapport à certains autres groupes.

X. La détermination de l'indice d'iode par les méthodes ordinairement employées ne donne pas lieu à une substitution.

Contribution à l'étude du dédoublement fermentatif des graisses, des huiles et des éthers

Par MM. **Karl Braun** et **Emil Behrendt**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1903**, p. 1900.)

Deuxième mémoire (1).

En poursuivant nos recherches, nous nous sommes surtout attachés *à comparer le pouvoir dédoublant de l'abrine à celui du ricin*. Nous avons fait agir de l'abrine sous forme de graines pilées *abrus precatorius* et des graines de ricin moulues sur la lanoline, la cire de Carnauba, de même que sur un certain nombre d'éthers inférieurs organiques (2). Dans ces expériences, nous avons constaté que, dans la plupart des cas, le pouvoir dédoublant de l'abrine est considérablement supérieur à celui du ricin, ainsi que le montrent les tableaux qui suivent.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, **1903**, p. 58.

(2) Dans toutes nos expériences, nous avons fait agir 2,5 gr. de graines sur les graisses, les huiles et les éthers. C'est cette proportion que nous avons employée dans nos expériences antérieures.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES I

Employé 10 grammes de lanoline [1], 25 centimètres cubes d'eau, 2,5 gr. de graines de ricin finement moulues. L'expérience de contrôle a été faite avec 10 grammes de lanoline et 25 centimètres cubes d'eau distillée.

Durée de la chauffe à 40°	Durée totale de l'expérience	Acidité [2]	Expérience de contrôle	Différence
0	0	0,4 cent. c.	0,1 cent. c.	0,3 cent. c.
9 heures	24 heures	2,6 »	0,1 »	2,5 »
18 »	44 »	3,6 »	0,15 »	3,45 »
28 »	72 »	3,7 »	0,15 »	3,55 »
37 »	96 »	3,8 »	0,15 »	3,65 »

SÉRIE D'EXPÉRIENCES II *a*.

Employé 10 grammes de lanoline, 2,5 gr. d'abrus precatorius, 25 centimètres cubes d'eau distillée. Expérience de contrôle comme dans la série I.

Durée de la chauffe à 40°	Durée de l'action totale du repos	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
0	0	0,4 cent. c.	0,9 cent. c.	0,3 cent. c.
9 heures	24 heures	4,6 »	0,1 »	4,5 »
18 »	48 »	6,5 »	0,15 »	6,45 »
27 »	72 »	8,5 »	0,15 »	8,45 »
32 »	96 »	11,5 »	0,15 »	11,45 »

SÉRIE D'EXPÉRIENCES II *b*.

Employé 10 grammes de lanoline, 2,5 gr. abrus precatorius, 25 centimètres cubes d'eau distillée. L'acidité formée a été chaque fois neutralisée :

Durée de la chauffe à 40°	Durée totale du repos	Durée totale du repos après neutralisation	Acidité
18 heures	48 heures	24 heures	1,5 cent. c.
27 »	72 »	48 »	3,2 »
36 »	96 »	24 »	3,4 »
45 »	120 »	24 »	3,9 »

Nos expériences avec la cire de Carnauba [3], n'ont pu être effectuées dans les conditions de précision voulues, vu que la cire que nous avions à notre disposition avait subi une décomposition partielle et montrait une forte acidité. Néanmoins, nous avons pu constater que, dans ces cas aussi, l'abrine dédoublait la cire plus fort que le ricin.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES III

a) Employé 10 grammes de cire de Carnauba, 2,5 gr. d'abrus precatorius, 25 centimètres cubes d'eau distillée.

b) Employé 10 grammes de cire de Carnauba, 2,5 gr. de graines de ricin, 25 centimètres cubes d'eau distillée.

Durée de la chauffe à 80°	Durée de l'action totale	Augmentation de l'acidité	
		a) en présence d'abrine	*b*) en présence de ricin
0	0	0,1 cent. c.	0,1 cent. c.
9 heures	24 heures	2,2 »	0,4 »
18 »	48 »	2,9 »	2,0 »
27 »	72 »	3,6 »	2,2 »

(1) La lanoline employée était la « graisse de laine neutre B », de la fabrique Döhren, près Hanovre. Le produit contenait 4,5 % d'eau. Les expériences ont été faites au bain-marie à la température constante de 40°. Les titrages ont aussi été effectué, à la même température.

(2) Nous avons dosé l'acidité par titrage au moyen d'une solution décinormale de soude caustique en employant la phénolphtaléine comme indicateur. L'orangé de méthyle, le tournesol et la cochenille donnent des résultats très variables.

(3) Nous avons fait agir l'abrine et le ricin sur la cire à la température constante de 80°; les autres conditions étaient les mêmes que dans les précédentes séries.

Il résulte de ces tableaux que la présence d'acide libre favorise la formation de nouvelles quantités d'acide. Cette observation est en contradiction avec nos observations antérieures que nous avons faites à l'occasion de l'étude de l'action de l'abrine sur l'huile de ricin. Mais nous ferons remarquer que, dans l'action de l'abrine sur la lanoline, une quantité considérable d'acide s'est aussi formée après la neutralisation de l'acidité existante par la soude. Le fait qui ressort également de ces tableaux, à savoir : qu'une chaleur modérée favorise le dédoublement fermentatif a été confirmée par une série d'expériences effectuées à 30° avec l'abrine et l'huile de ricin.

Série d'expériences IV

Employé 10 centimètres cubes d'huile de ricin, 2,5 gr. d'abrus precatorius, 25 centimètres cubes d'eau. Les titrages de contrôle ont été faits avec les mêmes mélanges à 15°.

Durée de l'action à 30°	Durée totale de l'action	Acidité	Titrage de contrôle	Augmentation de l'acidité
Au début	Au début	0,2 cent. cube	0,2 cent. cube	0,0
9 heures	24 heures	5,1 »	3,1 »	2,0
18 »	48 »	6,2 »	3,5 »	2,7
27 »	72 »	6,3 »	3,6 »	2,7
36 »	96 »	6,3 »	3,5 »	2,8

On voit que, de même que dans l'expérience décrite dans notre premier travail, la formation de nouvelles quantités d'acide libre retarde l'action de l'abrine sur l'huile de ricin.

Nous avons aussi étudié le dédoublement des éthers appartenant aussi bien à la série grasse qu'à la série aromatique (1). La marche de ce dédoublement a été la même que dans le cas d'éthers supérieurs. Seul l'éther méthylique de l'acide benzoïque n'a subi qu'un dédoublement peu considérable sous l'action de l'abrine. Les résultats de ces expériences sont consignés dans les tableaux suivants :

Série d'expériences V

a) 2,5 gr. de graines de ricin, 15 centimètres cubes d'éther acétique (bouillant à 75°). Température de l'expérience 14°. Expérience de contrôle avec 15 centimètres cubes $CH^3COOC^2H^5$.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
0	6,4 centimètres cubes	6,4 centimètres cubes	0,0
24 heures	8,7 »	id.	2,3
48 »	10,7 »	id.	4,3

b) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 15 centimètres cubes d'éther acétique. Température 14°.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
0	6,4 centimètres cubes	6,4	0,0
24 heures	7,8 »	id.	1,4
48 »	10,0 »	id.	3,6

Série d'expériences VI

a) 2,5 gr. de graine de ricin, 10 centimètres cubes d'éther éthylique de l'acide benzoïque (point d'ébullition 213°). Température 15°. Expérience de contrôle avec 10 centimètres cubes $C^6H^5COOC^2H^5$.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
0	0,2 cent. cube	0,2 cent. cube	0,0
24 heures	2,3 »	0,2 »	2,1
48 »	2,4 »	0,2 »	2,2

b) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 10 centimètres cubes d'éther éthylique de l'acide benzoïque. Température 15°.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
0	0,2 cent. cube	0,2 cent. cube	0,0
24 heures	0,3 »	0,2 »	0,1
48 »	0,4 »	0,2 »	0,2

(1) La décomposition, ainsi que le titrage des éthers, a été effectuée dans des flacons à large col, dont les bouchons ont été scellés. C'était le seul moyen d'éviter la perte d'éthers par volatilisation. Comme indicateur, nous avons employé de la phénolphtaléine solide, voulant éviter l'addition d'eau ou d'alcool aux éthers. Dans les séries VII et IX, les éthers ont été employés en solution alcoolique.

Série d'expériences VII

a) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 10 centimètres cubes d'éther éthylique de l'acide butyrique (point d'ébullition 120°). Température 15°. Expérience de contrôle avec 10 centimètres cubes $C^3H^7COOC^2H^5$.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	0,2 cent. cube	0,2 cent. cube	0,0
24 heures	2,0 »	0,2 »	1,8
48 »	2,4 »	0,2 »	2,2

b) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 10 centimètres cubes d'éther amylique de l'acide acétique (point d'ébullition 148°). Température 16°. Expérience de contrôle avec 10 centimètres cubes $CH^3COOC^5H^{11}$.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	4,8 centimètres cubes	4,8 centimètres cubes	0,0
24 heures	6,5 »	4,8 »	1,7
48 »	6,9 »	4,8 »	2,1

Série d'expériences VIII

2,5 gr. de graines de ricin, 10 centimètres cubes d'éther acétylacétique (point d'ébullition 181°). Température 15°. Expérience de contrôle avec 10 centimètres cubes $CH^3COCH^2COOC^2H^5$.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	40,0 centimètres cubes	39,8 centimètres cubes	0,2
24 heures	42,0 »	39,8 »	2,2
48 »	43,5 »	39,8 »	3,7

Série d'expériences IX

a) 2,5 gr. de graines de ricin, 20 centimètres cubes d'éther de framboise (mélange d'éthers éthyliques des acides acétique, formique, butyrique, œnanthylique, sébacique et benzoïque, ainsi que d'éthers amyliques de l'acide acétique et butyrique). Température 15°. Expérience de contrôle avec 15 centimètres cubes d'éther de framboise.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	28,6 centimètres cubes	28,6 centimètres cubes	0,0
24 heures	29,2 »	28,6 »	0,6
48 »	30,4 »	28,6 »	1,8

b) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 20 centimètres cubes d'éther de framboise. Température 14°.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	28,6 centimètres cubes	28,6 centimètres cubes	0,0
24 heures	31,9 »	28,6 »	3,3
48 »	33,2 »	28,6 »	4,6

Les expériences décrites plus haut ayant été pour la plupart effectuées à la lumière diffuse, nous avons cherché à déterminer l'influence de la lumière sur le dédoublement des éthers par les ferments. Ainsi que le montrent les expériences qui suivent, cette influence est à peu près nulle.

Série d'expériences X

a) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau, à l'obscurité. Température, 15°. Expérience de contrôle avec le même mélange, à la lumière.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	0,2 cent. cube	0,2 cent. cube	0,0
24 heures	3.0 »	2,9 »	0,1
48 »	3,0 »	3,0 »	0,0
72 »	2,8 »	3,0 »	0,2

b) 2,5 gr. abrus precatorius, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau, à l'obscurité. Température, 15°. Expériences de contrôle, comme dans X*a*. Dans les deux cas, l'acidité existante a été chaque fois neutralisée.

Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
48 heures	24 heures	3,0 cent. cubes	3,0 cent. cubes	0,0
72 »	24 »	3,6 »	3,5 »	0,1
72 »	48 »	3,8 »	3,8 »	0,0
96 »	72 »	3,9 »	3,9 »	0,0

Ces résultats concordent d'ailleurs avec ceux obtenus par Pastrovitch et Ulser (1).

Nous croyons devoir relater ici les résultats des expériences que nous avons instituées en vue d'étudier l'influence des métaux et de l'alcool sur le dédoublement fermentatif. Nous avons trouvé que la présence de petites quantités de sels de fer, de cuivre et de mercure, ainsi que la présence d'alcool retardait l'action de l'enzyme dédoublant les corps gras.

Par contre, les sels de magnésium, les sels alcalins et les sels de tungstène n'exercent aucune influence sur le dédoublement.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XI

a) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°.

Ajouté	Durée de l'action	Acidité	Augmentation de l'acidité	Couleur de la solution
$HgCl^2$, 0,1 gr. . . .	Au début	15,0 cent. cubes	—	Rouge orange.
	24 heures	15,5 »	0,5	
	48 »	15,6 »	0,6	
$FeSO^4$, $7H^2O$ 0,1 gr.	Au début	7,0 »	—	Violet.
	24 heures	7,6 »	0,5	
	48 »	7,6 »	0,6	
$CuSO^4$, $5H^2O$ 0,1 gr.	Au début	8,0 »	—	Vert clair.
	24 heures	8,3 »	0,4	
	48 »	0,2 »	0,7	
Alcool absolu, 10 cc.	Au debut	1,8 »	—	Incolore.
	24 heures	1,8 »	1,6	
	48 »	3,0 »	1,6	
Eau d'amandes amères, 10 cent. cubes	Au début	3,0 »	—	Jaune clair.
	24 heures	3,1 »	0,1	
	48 »	3,1 »	0,1	
Expérience de contrôle	Au début	0,2 »	—	Incolore.
	24 heures	3,1 »	2,9	
	48 »	3,7 »	3,5	

b) 2,5 gr. d'abrus precatorius, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°.

Ajouté	Durée de l'action	Acidité	Augmentation de l'acidité	Couleur de la solution
KI, 0,1 gr.	Au début	0,2 cent. cube	—	Incolore.
	24 heures	2,8 »	2,6	
	48 »	3,3 »	3,1	
$MgSO^4+7H^2O$, 0,1 gr.	Au début	0,9 »	—	Incolore.
	24 heures	4,1 »	3,2	
	48 »	4,5 »	3,6	
Na^2TuO^4, $1H^2O$, 0,1 gr.	Au début	0,2 »	—	Vert clair.
	24 heures	2,5 »	2,3	
	48 »	2,7 »	2,5	
Na^2TuO^4, $2H^2O$, 0,5 gr.	Au début	0,3 »	—	Vert foncé.
	24 heures	2,5 »	2,2	
	48 »	2,8 »	2,5	

Nous avons terminé ces expériences par l'étude de l'action simultanée d'un mélange de parties égales d'abrine et de ricin sur l'huile de ricin. Nous avons constaté que l'acide libre retarde l'action du ferment dédoublant et que les petites quantités d'acide qui se forment après la neutralisation par la soude disparaissent aussitôt.

(1) *Berichte deutsche chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 209.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XII

a) 1,25 gr. d'abrus precatorius, 1,25 gr. de graines de ricin, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, eau 25 centimètres cubes, le tout broyé à 15°.

Durée de l'action	Acidité	Durée de l'action	Acidité
Au début	0,4 cent. cubes	72 heures	1,8 cent. cubes
24 heures	2,5 »	96 »	1,5 »
48 »	2,1 »		

b) 1,25 gr. d'abrus precatorius, 1,25 gr. de graines de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. Acidité formée neutralisée à intervalles réguliers par la soude caustique.

Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité	Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité
24 heures	24 heures	2,1 cent. cubes	72 heures	48 heures	1,2 cent. cubes
48 »	24 »	1,9 »	96 »	48 »	1,2 »
72 »	24 »	1,6 »	72 »	72 »	0,9 »
96 »	24 »	1,4 »	96 »	72 »	0,9 »
48 »	48 »	1,2 »	96 »	96 »	0,8 »

Dans notre premier travail, nous avons déjà démontré que les amandes douces, soit l'émulsine qu'elles renferment, ne dédoublent que très faiblement les corps gras. Sigmund (1) mentionne le dédoublement des corps gras par l'émulsine. Mais Oppenheimer (2) ne considère pas ces expériences comme concluante, vu que Sigmund n'a pas employé une émulsine pure. En tenant compte de cette objection, nous nous sommes servis, pour nos expériences, d'émulsine pure, mais le résultat a été le même. Nous avons de nouveau constaté que la présence d'acide libre favorise à peine l'action de l'émulsine.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XIII

a) 0,25 gr. d'émulsine, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. Expérience de contrôle avec 0,25 gr. d'émulsine et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expériences de contrôle	Différence
Au début	0,1 cent. cube	0,1 cent. cube	0,0
24 heures	0,5 »	0,2 »	0,3
48 »	0,8 »	0,2 »	0,6
72 »	0,8 »	0,2 »	0,6
96 »	0,85 »	0,2 »	0,65

b) 0,25 gr. d'émulsine, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. L'acidité formée a été chaque fois neutralisée.

Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité	Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité
24 heures	24 heures	0,4 cent. cubes	48 heures	48 heures	0,2 cent. cubes
48 »	24 »	0,3 »	72 »	48 »	0,2 »
72 »	24 »	0,3 »	72 »	72 »	0,2 »

c) 1 gramme d'émulsine, 25 centimètres cubes d'eau, 15 centimètres cubes d'huile de ricin. Température, 15°. Expérience de contrôle avec 1 gramme d'émulsine et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expériences de contrôle	Différence
Au début	2,5 cent. cubes	2,4 cent. cubes	0,1
24 heures	2,9 »	2,6 »	0,3
48 »	3,2 »	2,6 »	0,6

En faisant agir les amandes amères sur l'huile de ricin, l'acidité formée a été encore plus faible, ce qui tend à montrer que l'action hydrolysante de l'émulsine est utilisée presque exclusivement pour le dédoublement de l'amygdaline.

(1) *Monatshefte für Chemie*, 1892, p. 596.
(2) *Die Fermente unde ihre Wirkung*, 1900.

Nous avons aussi fait agir de l'amygdaline pure sur l'huile de ricin, de même qu'un mélange de parties égales d'amygdaline et d'émulsine, sans qu'il se produisit le moindre dédoublement de l'huile. La question de savoir, si l'action du ferment ne s'étend, d'une manière générale, que sur le glucoside ou si la présence de glycosides empêche l'action du ferment sur les corps gras, doit encore rester ouverte. Toutefois, en étudiant l'action des graines de moutarde noire (sinapis nigra) et des fleurs de Cheirantus Cheiri sur l'huile de ricin, nous avons observé que la myrosine ne dédouble pas l'huile de ricin en présence de myronate de potasse ; par contre, le dédoublement est très énergique lorsqu'on emploie la myrosine seule. Ces faits résultent des expériences suivantes :

Série d'expériences XIV

a) Employé 2,5 gr. d'amandes amères finement broyées, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température de 15°. Expérience de contrôle avec 2,5 gr. d'amandes amères et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expériences de contrôle	Différence
Au début	1,1 cent cube	0,5 cent. cube	0,6
24 heures	1,5 »	1,0 »	0,5
48 »	1,5 »	1,0 »	0,5
72 »	1,2 »	1,0 »	0,2
96 »	1,0 »	1,0 »	0,0

b) 2,5 gr. d'amandes amères, 12 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température, 15°. L'acide formé a été neutralisé par la soude.

Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité	Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité
24 heures	24 heures	0,9 eent cubes	72 heures	48 heures	0,3 cent. cube
48 »	24 »	0,9 »	72 »	72 »	0,1 »
48 »	48 »	0,5 »			

Série d'expériences XV

a) 0,25 gr. d'amygdaline, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°.

Durée de l'action	Acidité	
Au début	0,1 cent. cube	
24 heures	0,1 »	
48 »	0,1 »	et ainsi de suite

b) 0,25 gr. d'amygdaline, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 28 centimètres cubes d'eau. Température 15°. L'acide formé a été chaque fois neutralisé par la soude.

Durée de l'action	Durée de l'action après neutralisation	Acidité	
24 heures	24 heures	0,1 cent. cube	
48 »	48 »	0,1 »	
72 »	72 »	0,1 »	et ainsi de suite

c) 1 gramme d'amygdaline, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température, 15°.

Durée de l'action	Acidité
Au début	0,1 cent. cube
24 heures	0,1 »
48 »	0,1 »

Série d'expériences XVI

1 gramme d'amygdaline, 1 gramme d'émulsine, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. Expérience de contrôle avec 1 gramme d'émulsine, 1 gramme d'amygdaline et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	2,6 cent. cubes	2,5 cent. cubes	0,1
24 heures	2,9 »	2,7 »	0,2
48 »	2,9 »	2,7 »	0,2
72 »	2,9 »	2,8 »	0,1

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XVII

a) 2,5 gr. de graines de moutarde, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température, 15°. Expérience de contrôle avec 2,5 gr. de graines de moutarde et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	7,5 cent. cubes	7,2 cent. cubes	0,3
24 heures	7,6 »	7,3 »	0,3
48 »	7,9 »	7,4 »	0,5
72 »	8,2 »	7,4 »	0,8
96 »	8,3 »	7,5 »	0,8
120 »	8,3 »	7,5 »	0,8

b) A la suite de la neutralisation de l'acidité formée, il n'y a pas eu nouvelle production d'acide libre.

L'action hydrolysante de la myrosine dans les fleurs de Cheirantus Cheiri se place au point de vue de l'intensité entre celle de l'émulsine et celle du ricin. Pour ces expériences, nous avons employé des fleurs et des tiges séchées que nous avons fait agir séparément sur l'huile de ricin et sur les éthers de framboise. Le dédoublement produit par les fleurs était plus accentué que celui déterminé par les tiges et les feuilles. Il résulte que, dans le Cheirantus Cheiri, la myrosine est principalement localisée dans les fleurs.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XVIII

a) 2,5 gr. de fleurs de Cheirantus séchées, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. Expérience de contrôle avec 2,5 gr. de fleur de Cheirantus et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	0,4 cent. cube	0,3 cent. cube	0,1
24 heures	2,2 »	0,6 »	1,6
48 »	2,5 »	0,9 »	1,6
72 »	2,9 »	1,2 »	1,7
96 »	3,1 »	1,3 »	1,8

b) 2,5 gr. de tiges et de feuilles de Cheirantus, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau. Température 15°. Expériences de contrôle avec 2,5 gr. de tiges et de feuilles et 25 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	0,2 cent. cube	0,1 cent. cube	0,1
24 heures	0,5 »	0,2 »	0,3
48 »	1,2 »	0,2 »	1,0
72 »	1,5 »	0,2 »	1,3
96 »	1,5 »	0,25 »	1,25

Les graines de croton ne semblent pas posséder le pouvoir de dédoubler les corps gras, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES XIX

2,5 gr. de graines de croton, 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 100 centimètres cubes d'eau. Température, 15°. Expériences de contrôle avec 2,5 gr. de graines de croton et 100 centimètres cubes d'eau.

Durée de l'action	Acidité	Expérience de contrôle	Différence
Au début	0,8 cent cube	0,7 cent. cube	0,1
24 heures	0,8 »	0,8 »	0,0
48 »	1,1 »	0,9 »	0,2
72 »	1,2 »	1,1 »	0,1
96 »	1,2 »	1,1 »	0,1

Huile de pieds de bœuf

Par MM. **J.-H. Coste** et **E.-T. Shelbourn.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, **1903**, p. 775.)

Les auteurs ont examiné un nombre considérable d'échantillons d'huiles de pieds de bœuf du commerce, ainsi que plusieurs échantillons de cette même huile préparés sous leur direction. Ils publient les résultats de leurs recherches en quatre chapitres, à savoir :

I. Examen de l'huile de pieds de bœuf pure.
II. Recherches préliminaires sur les parties constitutives de l'huile de pieds de bœuf.
III. Quelques expériences sur l'altération spontanée de cette huile et de ses acides gras.
IV. Examen des échantillons d'huile de pieds de bœuf du commerce.

I. — Examen de l'huile de pieds de bœuf pure

Les échantillons d'huile pure examinés par nous en vue de déterminer les limites probables de variation des facteurs analytiques usuels, ont été préparés sous notre direction par la méthode décrite antérieurement (1) et qui est probablement celle employée dans la fabrication industrielle de cette huile.

L'huile obtenue présente une coloration jaune d'or. En se refroidissant, elle laisse déposer lentement de la « stéarine » et devient, pour cette raison opaque. Au bout d'un espace de temps plus ou moins considérable, la « stéarine » gagne le fond du vase contenant l'huile.

Si l'on sépare, peu de temps après la cuisson de l'huile, les matières albuminoïdes et gélatineuses qu'elle tient en suspension, l'huile contient peu d'acides libres et présente une odeur de bœuf bouilli qui n'est pas désagréable. Exposée pendant longtemps à la lumière, l'huile se décolore et subit d'autres transformations qui seront discutées plus loin.

Les résultats de l'examen chimique et physique de cet huile sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Analyse de l'huile de pieds de bœuf pure

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	
	Pieds de Shorthorn	Pieds de Hereford	—	Un seul pied	Deux grands pieds	Huile interdigitale	Portion principale de l'huile	Pieds de veaux	Pieds de Norfolv	Moyenne
Densité $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	0,9161	0,9156	0,9151	—	0,9152	0,9180	0,9158	0,9156	0,9181	0,9164
KOH nécessaire pour neutraliser les acides libres $^0/_0$	0,11	—	0,77	0,05	0,12	—	0,05	0,04	0,11	0,15
Exprimé en acide oléique $^0/_0$	0,56	—	3,95	0,28	0,61	—	0,27	0,19	0,56	0,75
KOH nécessaire pour la saponification (total)	20,42	20,67	19,72	19,36	19,78	19,72	19,97	19,62	19,81	19,71
Indice d'iode (Hübl)	70,4	69,9	73,1	70,3	68,5	66,0	70,6	66,4	71,3	70,0
Acides gras insolubles (Hebner)	92,5	93,7	95,2	95,4	94,8	44,5	95,9	—	—	95,2
Centimètres cubes $n/10$ KOH nécessaires pour saturer les acides volatils de 5 grammes d'huile	1,8	2.6	1,1	0.9	0,9	—	1,2	—	—	1,0
Matière insaponifiable	—	0,51	0,48	0,65	0,34	0,32	0,34	0,39	0,12	0,39
Indice de réfraction (Abbe, 20 $^0/_0$)	1,4700	1,4699	1,4691	9,4681	1,4678	—	1,4683	1,4676	1,4680	1,4681
Réfraction dans le butyroréfractomètre Zeiss (20°, lumière de sodium)	66,7	66,7	64,3	63,9	63.8	—	64,4	63,0	64,6	64,2
Indice de réfraction	1,4702	1,4702	1,4686	1,4684	1,4683	—	1,4687	1,4678	1,4688	1,4685

Acides gras insolubles de l'huile de pieds de bœuf. — Les acides gras mixtes de la plupart des échantillons d'huile pure préparés par nous ont été déterminés quantitativement. Dans quelques cas, les acides gras ont été mis en liberté avant l'élimination de la matière insaponifiable, dans d'autres après cette élimination. La présence de la matière insaponifiable dans les acides n'exerce pas d'influence appréciable sur leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les acides gras étaient à peu près blancs ; ceux provenant de l'échantillon VIII étaient faiblement colorés.

La faible quantité de potasse caustique nécessaire pour neutraliser les acides gras de l'échantillon VIII, nous a décidés à doser la quantité totale exigée par la saponification et qui s'est trouvée être de 1 $^0/_0$ supérieure. Cette différence a déjà été notée par Torelli et Pergami et par Philippe (1) dans le cas d'huile de kapox. Philippe émet l'avis qu'il se forme des anhydrides pendant le lavage à l'eau. L'examen des acides gras a fourni les résultats suivants :

(1) *Journ. Soc. chem. ind.*, 1898, p. 4.

TABLEAU II

ANALYSE DES ACIDES GRAS DE L'HUILE DE PIEDS DE BŒUF PURE

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Densité $\frac{100^\circ}{100^\circ}$	—	—	0,8721 0,8728	—	0,8720	—	0,8749	0,8413	0,8739
Point de solidification	29,3	29,2	24,5 24,9	—	27,8	—	27,0	28,7	27,3
Point de fusion	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH nécessaire pour la neutralisation	—	—	20,37	—	20,29	20,27	20,67	20,36	19,34 15,46
Poids moléculaire moyen	—	—	275,4	—	276,5	276,5	271,9	275,5	—
Indice d'iode (Hübl)	—	—	77,0	—	72,4	—	76,6	71,0	—
Acide oléique $^0/_0$	—	—	85,5	—	80,4	—	80,6	78,9	81,4

Les acides gras des échantillons examinés, en 1898, ont donné les nombres suivants :

	I	II
Densité $\frac{100^\circ}{100^\circ}$	0,8742	0,8800
Indice d'iode	74,5	75,8
Acide oléique $^0/_0$	82,7	84,2
KOH nécessaire pour la neutralisation	20,12	20,06
Poids moléculaire moyen	279,0	280,0
Point de solidification	—	26,1
Point de fusion	29,2	28,5

II. — Les parties constitutives de l'huile de pieds de bœuf

L'huile de pieds de bœuf qui est ordinairement considérée comme une solution saturée d'un corps gras solide dans une huile liquide, avec une petite quantité de matière solide en suspension, peut être obtenue, par refroidissement lent, à l'état de solution sursaturée qui, cependant, laisse déposer la matière solide au bout d'un certain temps. Ce changement d'état n'exerce pas d'influence appréciable sur la densité de l'huile.

La couleur jaune de l'huile est probablement due à un pigment de la nature d'un lipochrome. Le spectre d'absorption de l'huile montre des bandes correspondant à peu près aux raies F et G du spectre solaire.

Il est très difficile d'étudier la nature du pigment, bien qu'il se laisse en majeure partie, extraire par l'éther après saponification : il est toujours accompagné de cholestérine qui rend vaines toutes les tentatives de l'identifier par des réactions de coloration.

Que la matière insaponifiable soit principalement formée par la cholestérine, Holde et Stange l'ont amplement démontré. Ils considèrent la présence de phytostérine comme un indice sûr de l'addition d'huiles végétales.

L'indice d'iode élevé de l'huile, indice correspondant à 80 $^0/_0$ de trioléine, et le fait que l'huile contient une quantité tellement grande de glycérides solides, ont fait naître la supposition qu'elle renferme des glycérides d'autres acides moins saturés que l'acide oléique. Mais nous trouvons qu'en filtrant l'huile à froid, la quantité de « stéarine » obtenue est très petite. Si l'on se rappelle, en outre, que le suif, qui ne contient que 50 $^0/_0$ environ de glycérides solides est un corps solide à la température ordinaire, on ne trouvera rien de remarquable dans le fait qu'une huile renfermant 20 $^0/_0$ de glycérides solides soit trouble. Nous n'avons pu étudier les acides gras de l'huile de pieds de bœuf aussi complètement que nous l'aurions voulu, mais jusqu'à présent, nos expériences n'ont fourni aucune preuve à l'appui de l'hypothèse qui veut que des glycérides moins saturés que la trioléine soient contenus dans cette huile.

Une expérience faite sur une très petite échelle avec un échantillon d'huile de pieds de bœuf de bonne qualité, a donné 24 $^0/_0$ d'acides insolubles qui, cependant, n'étaient aucunement exempts d'acides non saturés, puisqu'ils avaient pour indice d'iode 25,1. Les acides liquides absorbaient 86,1 $^0/_0$ d'iode (acide oléique, 90 $^0/_0$; acide linolique, 181,1 $^0/_0$; acide linolénique, 273,3 $^0/_0$). La faible quantité d'acides solides et le fait que l'indice d'iode des acides gras est très voisin de celui de l'acide oléique, tendent à montrer que cet acide est le corps le moins saturé contenu dans l'huile de pieds de bœuf.

Une expérience faite sur une grande échelle a démontré que les acides gras étaient presque entièrement formés par un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique, dans lequel ce dernier paraissait prédominer. L'oxydation des acides liquides par le permanganate de potasse en solution alcaline n'a fourni, à côté d'un peu d'acide oléique inattaqué et d'un peu d'acide azélaïque, que de l'acide dihydroxystéarique $C^{17}H^{33}(OH)^2COOH$ qui a été identifié par titrage au moyen de potasse caustique avant et après acétylation.

		Théorie $C^{18}H^{36}O^4$
Potasse caustique KOH nécessaire pour neutraliser l'acide	17,79-17,87 $^0/_0$	17,72 $^0/_0$
Après acétylation	24,90 »	26,60 »

(1) *Ann. de chim. anal.*, **1902**, t. VII, p. 447.

Le point de fusion (130°) était situé un peu plus bas que celui de l'acide dihydroxystéarique pur ; mais les nombres obtenus démontrent l'absence d'oxacides supérieurs dans cette portion du produit d'oxydation.

Le liquide aqueux, séparé par filtration des produits d'oxydation solides, ne renfermait que de l'acide azélaïque et des sels minéraux. L'absence d'acides hexa et tétrahydroxystéarique et la présence d'acide dihydroxystéarique et azélaïque montrent que le seul acide non saturé contenu dans l'huile de pieds de bœuf, est l'acide oléique.

En résumé, nous croyons pouvoir affirmer que les acides gras de l'huile de pieds de bœuf renferment 80 à 85 °/₀ d'acide oléique et 20 à 25 °/₀ d'un mélange d'acide stéarique et palmitique, avec prédominance de ce dernier acide.

III. — Altération spontanée de l'huile de pieds de bœuf

Dans la pratique du commerce des huiles, on explique d'ordinaire la présence de proportions très grandes d'acides gras libres dans les huiles d'origine animale en admettant que l'acidité s'y développe avec une très grande rapidité, surtout par un temps chaud. Les analyses dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant montrent qu'il n'en est pas toujours ainsi.

TABLEAU III

Acide libre exprimé en acide oléique

Echantillons	Huile fraîche	Après 1 année	Après 2 années	Après 3 années
II (1898)	Trace	0,14 °/₀	—	—
III (1898)	0,37 °/₀	0,38 »	—	—
I (1903)	—	0,55 »	0,89 °/₀	1,69 °/₀
II (1903)	—	—	—	0,62 »
I (tableau IV)	2,5 °/₀	—	—	3,30 »

Quelque incomplets qu'ils soient, ces nombres prouvent que, soigneusement préparée, l'huile animale peut être conservée pendant longtemps sans devenir extraordinairement acide. Mais si l'on n'a pas eu le soin de débarrasser l'huile des matières albuminoïdes et gélatineuses et de l'eau qu'elle renferme, elle s'acidifie très rapidement. Nous avons toujours remarqué que les huiles acides avaient l'aspect sale et contenaient des tissus conjonctifs, etc., en suspension. Nous arrivons donc à la conclusion que l'acidité d'une huile ne dénote pas tant son âge que sa préparation peu soignée.

L'augmentation de la quantité d'acide libre n'est qu'un côté de la transformation que l'huile de pieds de bœuf subit étant gardée pendant longtemps. Les échantillons I et II, conservés pendant trois ans, sont devenus incolores. Les acides gras isolés de ces échantillons avaient un indice d'iode très peu élevé : I, 62,3 °/₀ ; II, 61,3 °/₀. Les acides étaient incolores dans les deux cas. Les huiles elles-mêmes absorbaient, au début, beaucoup plus d'iode (voir tableau I) et présentaient une coloration jaune.

Les acides gras de l'échantillon II, conservés pendant trois ans, ont donné à l'analyse les nombres suivants :

Point de fusion	33°
Potasse caustique KOH nécessaire pour la neutralisation	18,46 °/₀
» » » » » l'hydrolyse	3,14 »
Indice d'iode	55,60 »

Par transformation en sels plombiques, ces acides ont été séparés en acides solides et acides liquides. Les acides solides étaient formés par l'acide stéarique et l'acide palmitique. L'examen des acides liquides a conduit aux résultats suivants :

	Théorie	Acide oléique	Stéaro-lactone
Potasse caustique KOH nécessaire pour la neutralisation	17,23 °/₀	19,89 °/₀	0
» » » » » l'hydrolyse	3,84 »	0	19,89 °/₀
Iode absorbé	79,76 »	90,0 »	0

La transformation d'un acide non saturé en un corps saturé neutre s'explique en admettant qu'une portion de l'acide oléique se convertit en stéarolactone. Comme après hydrolyse, cette lactone ne peut plus être reproduite au moyen des hydroxacides correspondants mis en liberté, il est peu probable que la lactone en question soit une γ-lactone. La diminution de l'indice d'iode de l'huile après un certain temps s'explique également par la formation de cette lactone ; mais nous sommes d'avis qu'il y a aussi lieu de tenir compte de l'oxydation partielle de l'huile, et voici pour quelles raisons : 1° la quantité de soude caustique nécessaire pour l'hydrolyse des échantillons I et II (tableau I) est beaucoup plus élevée que celle nécessaire pour l'hydrolyse de n'importe quelle des huiles que nous avons examinées. Ceci montre que, bien que la stéarolactone formée exige pour son hydrolyse, exactement autant de potasse caustique que l'acide oléique pour sa neutralisation, il s'est produit une diminution considérable du poids moléculaire moyen. Il en est de même pour les acides gras. 2° La teneur en acides gras insolubles des échantillons I et II est inférieure à celle de tous les autres échantillons examinés à l'état frais, en même temps que la teneur en acides gras volatils est un peu supérieure. La diminution de la quantité d'acides gras insolubles s'explique par l'apparition d'un produit d'oxydation, tel que l'acide azélaïque.

Une huile gardée, pendant deux ans environ à l'obscurité et pendant un an sur une planche à l'abri de la lumière solaire directe, a donné les nombres suivants :

	Huile fraîche	Huile gardée
Potasse caustique KOH nécessaire pour l'hydrolyse	19,98 °/₀	20,33 °/₀
Iode absorbé	71,90 »	68,40 »

Le changement d'acidité a déjà été indiqué dans le tableau III. Nous croyons que, dans les conditions indiquées, le changement a été très peu marqué.

De tous ces faits, nous tirons les conclusions suivantes :

I. L'huile de pieds de bœuf proprement préparée ne change que très peu étant gardée à l'obscurité ; mais la présence de matières organiques étrangères (azotées ?) favorise la mise en liberté d'acide gras et le phénomène connu sous le nom de racidité.

II. Exposée à la lumière en flacons bouchés, l'huile de pieds de bœuf perd sa couleur jaune : celle-ci réapparaît cependant dans les acides gras isolés de l'huile incolore.

III. Les transformations que les acides gras de l'huile de pieds de bœuf subissent étant abandonnés à la lumière revêtent un double caractère : il y a transformation par isomérisation de l'acide oléique en stéarolactone et oxydation de l'acide oléique en acide azélaïque et peut-être en acides à poids moléculaire moins élevé — acides volatils. La formation de la lactone explique la production apparemment lente d'acides gras libres. Ces transformations semblent être accompagnées d'une élévation de l'indice de réfraction.

IV. — Examen de l'huile de pieds de bœuf du commerce

L'huile de pieds de bœuf est beaucoup employée pour graisser le cuir et, dans une certaine mesure, comme lubrifiant. Elle commande un prix suffisamment élevé pour donner lieu à des falsifications et même à des substitutions.

Depuis 1898, nous avons examiné un certain nombre d'échantillons d'huile de pieds de bœuf, et les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

Analyse de l'huile de pieds de bœuf du commerce

Numéros	Apparence	Huile							Acides gras mixtes				
		Couleur	Densité 15°	KOH pour saturer les acides libres	Acide oléique	KOH pour saponifier	Indice d'iode (Hübl)	Matière insaponifiable	Densité $\frac{100°}{100°}$	Point de fusion	Point de solidification	KOH pour saturer	Indice d'iode (Hübl)
				°/o	°/o	°/o				°C	°C	°/o	
1	Trouble	Jaune clair	0,9168	0,50	2,5	19,98	71,9	0,44 / 0,55	0.8767	28,1	27,4	—	—
2	—	—	0,9158	1,12	5,6	19.90	69,2	0,53	0,8762	35,3	27,6	20,67	—
3	—	—	0,9149	0,98	4,9	19,70	70,3	0,25	0,8717	36,0	26,9	20,50	—
4	—	—	0,9160	0,90	4,5	19,68	71,8	0 40	0,8733	33.0	27,5	20,43	—
5	—	—	0,9382	0,82	4 1	14,00	55,9	29,40	—	36,0	—	20,52	—
6	—	—	0,9212	0,52	2,6	18.80	58,2 *bis*	5,80	0,8693	—	—	—	—
7	—	—	0,9155	0,17	8,4	19,82	50,1	—	—	—	—	—	—
8	—	—	0,9173	0,06	0,3	20,22	70,8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	0,9169	0,20	1,0	20,22	68,7	—	—	—	—	—	—
10	—	—	0,9181	1,80	9,0	20,20	84,4	0,58	0,8752	34,4	27,4	—	—
11	—	—	0,9162	0,52	2,6	19,28	72,6	0,33	0,8730	28,0	28,0	—	—
12	—	—	0,9166	0,28	1,4	19,79	69,8	—	—	—	—	—	—
13	—	—	0,9162	0,26	1,3	19,11	71,0	—	—	—	—	—	—
14	—	—	0,9216	1,24	6,2	19,49	87,5	—	—	—	—	—	—
15	—	—	0,9168	0,84	4,2	19,79	76,0	—	—	—	—	—	—
16	—	—	0,9195	0,38	1,9	19,50	86,6	—	—	—	—	—	—
17	—	—	0,9207	2,00	10,0	20,09	84,9	—	—	—	—	—	—
18	—	—	0,9166	0,28	1,4	19,74	70,2	0,20	—	—	—	—	—
19	—	Jaune clair	0,9314	0,60	3,0	15,35	53,7	22,40	0,8733	—	35,2	20,77	59,9
20	—	—	0,9182	0,80	4,0	19,58	60,1	3,60	—	—	—	—	—
21	—	Jaune intense	0,9211	0,08	0,4	19,64	82,5	—	—	—	—	—	—

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec les huiles de pieds de bœuf pures, il est facile de voir que quelques-unes des huiles du commerce sont manifestement de mauvaise qualité.

Note. — L'indice de réfraction des échantillons Nos 19, 20 et 21 a été déterminé, sur notre demande, par M. Burgess, qui a obtenu les nombres suivants à la température de 20°,5.

	n_D (Abbe)	Réfractomètre Zeiss	n_D
19	1,4841	89,9	1,4839
20	1,4689	65,0	1,4691
21	1,4688	65,0	1,4691

A la température de 20°, les nombres obtenus par l'appareil Abbe seraient de 0,0018 plus élevés, ceux obtenus par l'appareil Zeiss le seraient de 0,3.

L'échantillon N° 19 n'est évidemment pas de l'huile de pieds de bœuf, et les N°s 20 et 21 sont suffisamment éloignés de la limite moyenne pour être quelque peu suspects.

CONCLUSION

Nous espérons que le travail qu'on vient de lire contribuera, avec celui de Holde et Stange, à donner une base plus solide à nos connaissances sur l'huile de pieds de bœuf et facilitera la tâche de ceux qui sont appelés à se prononcer sur les propriétés physiques et chimiques de cette huile.

Indices d'iode de l'huile de coton, de l'huile d'arachides et de quelques autres huiles et graisses.

Par **J. J. A. Wifs.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, **1903**, p. 692.)

I. — INDICE D'IODE DE L'HUILE DE COTON

Dans les traités de Benedikt-Ulzer (4e édition), de Lewkovitsch (2e édition), dans le livre de de Negri (*Gli ogli*) et celui de Kitt (*Die Jodzahl*), on trouve les données suivantes sur l'indice d'iode de l'huile de coton :

Hübl	105 à 108	Oliveri	104 à 108
Moore	108,7	Wollenstein et Fink	106,5 à 108
Girard	108,74	Benedikt et Wolfbauer	106 à 111
Del Torre	104,5 à 104,5	Ulzer	110
Dietrich	102 à 108,5	Holde	110 à 115
Peters	108 à 114	Deunstedt et Voigtländer	99,0 à 112,2
Wilson	106 à 110	Lengfeld et Paparelli	107
Thomson et Ballanthyne	106 à 110,8	Thörner	106 à 107
Wiley	106,9 à 116,9	Nicola	106,3 à 108,7
De Negri et Fabris	106,6 à 116,8	Shakoff	112 à 116

A ces données, j'ajouterai encore les indices d'iode suivants :

Rolofsen (1)	108,7	Weems et Grettenberg (2)	82,08 à 106,7

Pour la stéarine de coton, on a les indices d'iode suivants :

De Negri et Fabris	88,7	Schweitzer et Lungwitz	99,2 à 103,9
Allen	89,8	Lewkovitsch	92,7 à 92,8
Hart	93,6		

J'ai cru intéressant de déterminer par ma méthode, au moyen d'iode monochloré — acide acétique glacial, l'indice d'iode d'un certain nombre d'échantillons d'huile de coton que j'avais à ma disposition. J'ai déterminé en même temps la densité des échantillons. Voici les résultats obtenus :

Numéros	Désignation des huiles	Couleur	Indice d'iode	Densité
1	Américaine	Jaune	113,1	0,9179
2	Extra, démargarinée	—	112,3	0,9183
3	Wesson Process	—	111,9	0,9192
4	Osage	—	111,9	0,9182
5	Wesson Process	—	111,6	0,9185
6	Surfine, démargarinée	—	111,3	0,9182
7	P.	—	110,9	0,9185
8	Lux	—	110,2	0,9182
9	Fine, démargarinée	—	109,9	0,9179
10	Blanquette, démargarinée	Pâle	109,3	0,9177
11	Anglaise, Edible Oil	Jaune	109,2	0,9185
12	Wesson Process	—	108,9	0,9184
13	Anglaise, Edible Oil	—	108,9	0,9185
14	Nederland	—	108,8	0,9184
15	Anglaise, huile à savon	—	108,2	0,9208
16	Olympia	—	108,1	0,9180
17	Bison	Pâle	108,0	0,9214
18	Old Domnon	Jaune	107,8	0,9177
19	Juniato	—	107,7	0,9201
20	Osage	Pâle	107,4	0,9225
21	Madcotte, huile à savon	Jaune	106,4	0,9211
22	Lucullus	—	106,3	0,9205
23	Lucullus	—	106,2	0,9181
24	Trinity	—	106,0	0,9114

(1) *Amer. Chem. Journ.*, **1894**, p. 467. — (2) *Proc. Iowa Acad. Science*, **1901**, p. 8.

A l'exception des huiles nos 2, 6, 9 et 10, qui viennent de France, toutes les autres huiles m'ont été fournies par le commerce de Rotterdam.

Le rapport entre la densité et l'indice d'iode, rapport que j'ai établi pour l'huile de lin, l'huile de sésame et l'huile d'arachides, ne se retrouve pas dans le cas qui nous occupe. La cause en réside probablement dans les différences de raffinage et le traitement ultérieur des huiles.

J'ai encore examiné trois huiles de coton brutes (*crude oils*) et une huile d'arachides, ainsi que les huiles raffinées obtenues avec ces produits bruts au laboratoire. Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

	Huiles de coton						Huile d'arachides
	I. Fraiche		II. Peu fraiche		III. Vieille (7 ans)		
	Indice d'iode	Densité	Indice d'iode	Densité	Indice d'iode	Densité	Indice d'iode
Non raffinée . .	109,5	0,9215	110,1	0,9147	94,7	0,9146	86,5
Raffinée . . .	113,1	0,9179	111,0	—	95,4	0,9159	86,5

L'augmentation de l'indice d'iode, de l'huile de coton, à la suite du raffinage est très marquée. Ce fait explique peut-être aussi le manque de concordance entre l'indice d'iode et la densité.

Quatre échantillons de stéarine de coton ont donné les résultats suivants :

Numéros	1 (Extra)	2 (Extra prima	3	4
Indice d'iode	92,6	88,3	95,0	92,2

II. — INDICE D'IODE DE L'HUILE D'ARACHIDES

Les ouvrages cités plus haut mentionnent les indices d'iode suivants pour l'huile d'arachis :

Hübl.	103 (101 à 105)	Moore	87,3
Erban	95	Del Torre	101,3
Girard	98,22	Merckling	98,3
Dietrich.	87,3	Thomson et Ballantyne . .	98,4 à 98,7
Filsinger	96,7 à 98,7	Schoen	85,6 à 98,4
Peters	98 à 103	Lewkovitsch.	90,2
De Negri et Fabris	96,7 à 98,7	Oliveri	101 à 105
Benedikt et Wolfbauer . .	92 à 101	Wallenstein et Fink . . .	98,9
Ulzer.	87 à 99	Schweitzer Lungwitz . . .	96,55 à 98,98
Holde	87 à 101	Grossley et Lesueur . . .	92,43 à 100,82
Thörner.	94 à 96		

Je puis ajouter à ces nombres les indices d'iode suivants :

Sadtler (1).	85,6 à 98,4	Breis (3).	82,2 à 84,6
Roelofsen (2)	97	Schnell (4).	84,4 à 95,0

J'ai examiné 20 échantillons d'huile d'arachides qui, à une exception près, ont été fabriqués à Delft (Hollande). Cette exception est formée par une huile qui a été fabriquée par les indigènes de Java par des moyens primitifs.

Toutes les huiles, y compris celles de seconde pression, servent à l'alimentation, soit comme huiles de tables, soit pour la fabrication du beurre artificiel. Je n'ai pas eu l'occasion d'examiner des huiles d'arachides destinées à l'industrie. Les nombres obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

a) *Huiles de première presse*

Numéros	Désignation des huiles		Indice d'iode	Densité à 20°
1	Afrique du nord est	Sine.	85,0	0,9122
2		Rufisque	85,6	0,9123
3		Sine.	85,8	0,9118
4		Rufisque	86,4	0,9119
5		Sine	86,9	0,9122
6		Rufisque	87,3	0,9123
7		Rufisque	87,5	0,9124
8		Gambie	87,6	0,9127
9		Nianing	88,5	0,9125
10	Indes anglaises, Coromandel.		90,4	0,9125
11	Indes néerlandaises, Java.		90,6	0,9136
12	Afrique S-E, Mozambique.		91,4	0,9135
13	Afrique N-O, Boulam		91,8	—
14	» » »		92,0	0,9127
15	Amérique du Sud, La Plata		96,0	0,9131
16	Amérique du Nord, Virginia Peanuts.		96,7	0,9138
17	Indes néerlandaises, huile de Katfang		96,8	0,9139
18	Amérique du Nord, Spanish Peanuts.		97,0	0,9144
19	» » Virginie		98,4	0,9145
20	Egypte		99,1	0,9153

(1) *Americ. Journ. Pharm.*, **1897**, p. 440. — (2) *Amer. Chem. Journ.*, **1894**, p. 467.
(3) *Chemik. Zeit.*, **1902**, p. 978. — (4) *Zeitsch. Nahr. Gen.*, **1902**, p. 968.

On voit que, dans ce cas, on retrouve de nouveau le rapport entre la densité et l'indice d'iode de l'huile d'arachides. Ce rapport ressort plus clairement du tableau suivant :

Densité	Indice d'iode moyen	Densité	Indice d'iode moyen
0,9115 à 0,9119	86,1	0,9135 à 0,9139	94,3
0,9120 à 0,9124	86,5	0,9140 à 0,9144	97,0
0,9125 à 0,9129	89,6	0,9145 à 0,9149	98,4
0,9130 à 0,9134	92,0	0,9150 à 0,9154	99,1

b) *Huiles de seconde presse*

Numéros	Désignation des huiles	Indice d'iode	Densité à 20°
1	Sine	85,5	0,9124
2	Sine	85,5	0,9126
3	Gambie	86,6	0,9128
4	Rufisque	87,0	0,0122
5	Gambie	87,3	0,9130
6	Nianing	88,6	0,9128
7	Nianing	89,0	0,9130
8	Coromandel	89,4	0,9135
9	Boulam	90,0	0,9127
10	Mozambique	90,2	0,9134
11	Spanish Peanuts	90,6	0,9139
12	Virginia Peanuts	91,5	0,9142
13	» »	95,6	0,9152
14	Egypte	96,2	0,9155
15	Virginia Peanuts	96,9	0,9148

Le rapport entre l'indice d'iode et la densité est ici moins net que dans le cas d'huiles de première presse, mais il est encore assez apparent.

J'ajoute encore les indices d'iode de quelques autres huiles d'arachides que j'ai eu l'occasion d'analyser :

Numéros	Désignation des huiles	Indice d'iode
1	Rufisque	84,7 ; 84,7 ; 85,1 ; 86,5 ; 86,5 ; 87,1
2	Cayor	87,1 ; 87,2
3	Mozambique	90,5 ; 91,1
4	Coromandel	94,4 ; 94,7
5	Java	94,8
6	Amérique du Nord	97,1
7	La Plata	96,7 ; 101,8

Les huiles d'arachides provenant de l'Afrique occidentale ont donc les indices d'iode beaucoup plus uniformes que les huiles d'olives.

De même que l'huile de coton, l'huile d'arachides est quelquefois débarrassée d'une portion de ces glycérides solides par filtration (*demargarinée*). La « margarine d'arachide » provenant de France avait pour indice d'iode 79,4 et pour point de fusion 21°,5.

III. — Indices d'iode de quelques autres huiles et graisses

Pour augmenter les données numériques relatives aux indices d'iode des corps gras, je crois utile de consigner dans le tableau suivant les résultats des déterminations de l'indice d'iode effectuées par ma méthode sur quelques autres huiles et graisses.

1. Huile d'olive, échantillon de commerce : 82,0 ; 82,2 ; 84,5 ; 86,2 : 86,4 ; 86,6.
2. Huile d'amandes, échantillons du commerce : 98,2 ; 98,7 ; 100,4. Huile exprimée des amandes douces : 98,5 ; 100,2.
3. Huile de noyaux de pêche : 110,1.
4. Huile de noyaux d'abricots : 100,1.
5. Huile de ricin, pressé à froid : 86,2 ; 86,5 ; 86,6 ; 87,0 ; 87,1. Huile lubrifiante : 85,5.
6. Huile de croton (commerce) : 106,6 ; 108,3 ; 109,1.
7. Huile de noix (commerce) : 152,2.
8. Huile de noix de bankul : 146,0.
9. Huile de rave (pressée à froid) : 103,6.
10. Huile de laurier : 71,0 ; 77,1 ; 78,4.
11. Huile d° muscat : (Europe) 48,8 ; 59,7 ; 65,1 ; (Indes) 50,1 ; 85,7.
12. Graisse de coco : 8,58 ; extra prima, 8,54 ; Cochin-neige, 8,74 ; Ceylon, 8,54 ; prima Cochin, 8,39 ; prima Ceylon, 9,32 ; purifiée exempte d'acide : 8,16 ; 8,61 ; 8,66 ; 8,71.
13. Graisse de porc : (commerce) 50,8 ; (préparée à la pharmacie Itallie, à Rotterdam) 54,5 ; 55,7 ; 56,1 ; 56,2 ; 58,4 ; 59,4.

Influence de la présence de différentes matières albuminoïdes sur les corps gras.

Par MM. F. Pastrovich et F. Ulser.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1903**, p. 204.)

Eu égard aux remarquables recherches de W. Connstein, E. Noyer et H. Wortenberg (1) sur le dédoublement fermentatif des corps gras, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence que la présence de différentes matières albuminoïdes exerce sur le dédoublement des corps gras.

Parmi les travaux relatifs à cette question, nous citerons celui de Dietrich (2) qui a constaté un dédoublement spontané à la température de 25 à 30° de la graisse de porc et de la graisse de bœuf non fondues. Dietrich n'a pu confirmer l'hypothèse suivant laquelle l'acidification des graisses fraîches serait due à l'action de ferments spéciaux. Dans ses « Principes de laiterie », Duclaux (3) arrive à la conclusion qu'il est impossible d'étudier les transformations de la graisse de beurre sans tenir compte des transformations que subit la caséine. D'après lui, il y a rapport intime entre ces deux séries de phénomènes. Sous l'action des microbes, la caséine donne naissance à de l'ammoniaque, la réaction du milieu devient alcaline, et il se produit une saponification du corps gras. Duclaux ajoute que les transformations de la graisse de lait dans le mûrissement du fromage se résument principalement dans le dédoublement des glycérides des acides gras volatils.

Dans nos expériences, nous n'avons pu constater la formation d'ammoniaque, dont parle Duclaux. Ces expériences, que nous avons instituées avec de l'oléomargarine et des matières albuminoïdes pures mises gracieusement à notre disposition par M. le Dr Jolles, ont été effectuées comme il suit : l'oléomargarine fondue a été additionnée de diverses matières albuminoïdes et, dans quelques cas, d'eau, les mélanges ont été bien remués et solidifiés par refroidissement, de façon à avoir des masses tout à fait homogènes. Chaque essai a été fait en double, l'un à la lumière, l'autre à l'obscurité. Les quantités d'acide formées dans chaque cas sont indiquées dans le tableau suivant :

INDICE D'ACIEE

Oléomargarine et :	Au début	Après : 1 semaine		2 semaines		4 semaines		6 semaines		10 semaines		14 semaines		Indice Reichert-Meissl Après 14 semaines	
	o l	*o*	*l*	*o*	*l*	*o*	*l*	*o*	*l*	*o*	*l*	*o*	*l*	*o*	*l*
(Seule)	0,900	0;903	0,916	0,910	0,892	0,920	0,940	0,970	1,160	0,966	1,237	0,930	1,741	0,15	0,77
0,25 % de globuline	0,906	0,980	0,989	1,031	1,038	1,012	1,019	0,972	1,025	0,953	1,185	1,034	1,622	0,07	1,32
0,25 » serumalbumine	0,910	0,935	0,961	1,036	1,019	1,089	1,017	1,025	1,029	0,971	1,230	0,985	1,432	0,16	0,90
0,25 » d'albumose	0,918	1,073	1,077	1,200	1,068	1,033	1,021	1,046	1,054	1,136	1,176	1,442	1,452	0,14	1,04
0,25 » d'alcalialbumine	0,895	0,952	0,988	1,012	1,050	1,015	1,015	1,041	1,173	0,987	1,157	1,058	1,627	0,05	0,05
0,25 » d'acidalbumine	0,920	0,957	0,995	0,997	0,994	0,986	0,994	1,033	1,061	0,986	1,104	0,983	1,734	0,18	1,09
0,25 » de caséine	0,923	1,026	0,965	1,014	0,999	0,976	0,964	1,033	1,072	0,993	1,137	1,034	1,310	0,17	1,173
0,5 » de caséine	0,912	1,224	1,153	1,327	1,264	1,050	1,089	0,998	1,066	0,971	1,235	1,028	1,467	0,23	0,67
1 % d'eau	0,897	0,888	0,894	0,911	0,891	0,946	1,002	1,008	1,105	0,929	1,085	1,013	1,534	0,10	1,63
1 » d'eau et 0,5 % de serumalbumine	0,889	1,040	0,995	1,043	1,006	1,463	1,561	1,440	1,791	—	—	3,445	3,896	0,95	1,43
1 % d'eau et 0,5 % d'alcalialbumine	0,888	1,006	0,987	1,028	0,983	1,048	1,050	1,020	1,207	—	—	1,051	1,815	0,97	1,83
1 % d'eau et 0,5 % de caséine	0,888	1,259	10,89	1,830	1,581	3,225	2,483	4,411	4,180	7,796	5,839	10,27	8,448	0,38	0,91

o = à l'obscurité ; *l* = à la lumière diffuse. Indice Reicher-Meissl de l'oléomargarine employée 0,10

Il résulte de ce tableau que l'eau est nécessaire au dédoublement de l'oléomargarine, que la présence de la caséine détermine la formation de quantités relativement très considérables d'acide en présence d'eau et que le sérum albumine semble aussi exercer une influence favorable sur le dédoublement de l'oléomargarine.

La lumière diffuse ou l'obscurité n'exercent pas d'influence sur le dédoublement. Toutefois, comme le montre la dernière colonne du tableau, l'indice Reichert-Meissl est plus fort dans les essais faits à la lumière.

VARIA

Nouvelle méthode pour la recherche de la falsication du beurre par l'huile de coco et ses diverses formes commerciales

Par MM. **Achille Müntz** et **Henri Coudon** (1)

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA FRAUDE DES BEURRES ET SA RÉPRESSION

L'analyse des beurres, au point de vue de la recherche des falsifications auxquelles ce produit alimentaire est exposé est, depuis de longues années déjà, l'objet des préoccupations du législateur, comme des chimistes-experts. Le problème, en effet, se présente avec des difficultés très grandes qui tiennent à la similitude qu'ont entre elles, tant au point de vue de la composition chimique qu'à celui des propriétés physiques, les diverses graisses d'origine animale ou d'origine végétale. Et cette similitude est telle qu'il est très difficile de découvrir si une graisse quelconque a été mélangée avec une ou plusieurs graisses d'origines différentes.

De toutes les matières grasses alimentaires, c'est le beurre de vache qui est la plus appréciée et, par suite, celle dont le prix est le plus élevé. Aussi la tentation des producteurs, et surtout des négociants, est-elle grande d'incorporer au beurre des graisses d'un prix moins élevé et de vendre ce mélange sous le nom de beurre pur.

Au point de vue de la valeur alimentaire, il ne semble pas que cette adultération cause un préjudice notable au consommateur, car toutes les graisses ont, à un degré peu différent, la même valeur nutritive. Mais il n'en est pas moins vrai que le consommateur qui a cru acheter du beurre pur et qui a payé, au prix élevé de ce dernier, un mélange de beurre avec d'autres graisses, se trouve lésé, et il y a tromperie sur la nature de la marchandise vendue. Le producteur du beurre, de son côté, qui représente une fraction très importante de la population agricole, subit un grave préjudice du fait de la vente, par les intermédiaires, de beurres qui ont été additionnés de graisses d'autres provenances et de valeur marchande inférieure. C'est une concurrence déloyale qui lui est faite et qui a pour résultat, non seulement d'abaisser les cours, mais aussi de déprécier un produit qui fait prime sur les autres graisses alimentaires.

L'intervention des pouvoirs publics en faveur d'une industrie agricole d'une si grande importance est donc largement justifiée.

Parmi les substances incorporées au beurre dans un but frauduleux, celles qui sont le plus fréquemment employées, ce sont les margarines, c'est-à-dire les graisses diverses (graisse de bœuf, de veau, les huiles végétales, etc.) que l'industrie a émulsionnées avec du lait, de façon à leur donner une constitution analogue à celle du beurre. La préparation de ces margarines est une opération licite, réglée par une législation spéciale qui a eu pour but d'empêcher la confusion de ces produits avec le beurre naturel et surtout leur introduction dans ce dernier.

Pendant de longues années, les chimistes, pour reconnaître la fraude par la margarine, se sont basés sur le fait de la présence, dans le beurre de vache, d'acides volatils qui manquent dans les autres graisses. L'addition de ces dernières au beurre a pour résultat d'abaisser la teneur du mélange en acides volatils. Cependant, il a été reconnu que les beurres purs eux-mêmes n'ont pas une teneur constante en acides volatils et que, par suite, la détermination par l'analyse de l'addition des graisses étrangères ne pouvait être certaine, dans quelques cas, que lorsque la fraude était faite avec des proportions assez fortes de graisse étrangère.

La constatation de la fraude pouvait donc échapper quelquefois. Il n'en serait résulté que de bien légers préjudices si les tribunaux ne s'étaient laissé émouvoir par les assertions de chimistes qui, défendant les intérêts des fraudeurs, ont cherché à généraliser quelques cas exceptionnels et à jeter un doute sur cette méthode de constatation, pourtant si précieuse.

Rôle de l'huile de coco

D'un autre côté, on a mis récemment dans le commerce une graisse spéciale qui a pris une grande importance dans l'industrie des corps gras, le *beurre* ou *huile de coco*, vendue sous des noms divers et dont la marque la plus connue en France est la *végétaline*. Cette huile, différente en cela de toutes les graisses similaires, contient des acides volatils ayant une certaine analogie avec ceux du beurre et pouvant être confondus avec eux. Ce produit, il est vrai, n'est pas aussi riche que le beurre en acides volatils, mais cependant ceux qu'il contient sont en quantités suffisantes pour qu'on puisse falsifier le beurre avec cette huile, sans que cette adultération se reconnaisse aussi facilement, par le dosage des acides volatils, que celle effectuée avec des margarines ordinaires.

Toutes ces considérations ont porté le législateur à chercher, pour la reconnaissance de la fraude des beurres, une solution autre que celle qui repose sur la proportion des acides volatils. Et cette nouvelle

(1) *Annales de l'Institut agronomique*, mai 1904, p. 5.

solution consisterait, non pas à se baser sur la modification de composition chimique résultant de l'addition de margarine, mais à imposer l'introduction dans les graisses actuellement employées à la falsification des beurres, c'est-à-dire dans les margarines, d'un ou plusieurs produits étrangers à leur constitution et à la constitution du beurre, produits indélébiles qui permettraient de reconnaître la fraude avec sûreté et avec facilité, même quand elle n'aurait été pratiquée que dans de faibles proportions.

Aucun beurre, falsifié par la margarine ainsi dénaturée, ne pourrait donc plus échapper à l'observation, à la condition toutefois que, comme la loi l'exige, toutes les fabriques de margarines soient soumises à une surveillance rigoureuse et qu'aucun produit similaire ne soit fabriqué clandestinement.

Avec ces nouvelles dispositions, la recherche de la fraude ne sera plus basée sur la détermination des acides volatils, mais sur la recherche de produits indicateurs qu'on aura obligatoirement incorporés aux margarines au cours de leur fabrication. Dès lors, disparaîtront entièrement les hésitations des tribunaux et les doutes des experts, qui résultent actuellement des variations que présente la teneur en acides volatils des beurres purs d'origines diverses. Dès lors aussi disparaîtront l'intérêt que l'on attache actuellement à l'huile de coco, ainsi que le rôle qu'elle semble jouer depuis quelque temps. Si toutes les margarines sont fabriquées conformément à la loi, la fraude des beurres par la margarine deviendra impossible.

Mais on aurait peut être tort de croire que, pour cela, toute fraude sera désormais empêchée. La falsification du beurre sera encore possible, seulement ce n'est plus aux margarines rigoureusement dénaturées et contrôlées que le fraudeur s'adressera. C'est à des graisses quelconques qu'il aura recours : graisses de bœuf, de veau, de porc, huiles de coton, d'arachide, de coco, etc., produits auxquels il est facile de donner, soit en les préparant d'une façon spéciale, soit en les mélangeant entre eux, une consistance analogue à celle du beurre. Et ces graisses, en nature, non transformées en margarine, et qui toutes, d'ailleurs, jouent dans l'alimentation un rôle important, pourront alors, à défaut des margarines dont l'emploi pour ce but ne sera plus possible, être mélangées au beurre directement ou après un simple malaxage avec du lait.

Cette dernière catégorie de falsifications pourra donc, dans l'avenir, jouer un rôle important et se substituer à la falsification par la margarine. Aussi est-il bon, dès maintenant, de s'en préoccuper, afin que les dispositions de la nouvelle loi dont le projet est actuellement déposé à la Chambre des députés, ne soient pas tournées et rendues inefficaces.

A côté de ces constatations faciles de la présence des dénaturants de la margarine, devra donc se placer encore l'étude chimique du beurre et, en particulier, la détermination des acides volatils qui restera la base la plus scientifique et la plus sûre pour les recherches de la pureté des beurres. Mais cette recherche peut, comme nous l'avons dit plus haut, être troublée par les réactions spéciales de l'huile de coco qui contient également des acides volatils et qui se rapproche ainsi du beurre.

Ce dosage des acides volatils acquerrait une valeur de diagnostic beaucoup plus grande s'il n'était plus troublé de ce chef. Mais comme il est impossible d'exiger que l'huile de coco soit exempte d'acides volatils, puisque ceux-ci sont propres à sa nature et en font partie intégrante, il faut s'attacher, pour lever la difficulté, à la recherche d'une réaction ou de caractères spéciaux à cette huile qui permettraient de la retrouver avec sûreté dans ses mélanges avec le beurre. C'est à ce problème que nous nous sommes attachés, dans la pensée que sa solution rendrait impossible la fraude du beurre par l'huile de coco et faciliterait également la recherche, par des procédés chimiques, de la falsification du beurre en général.

Caractères comparés du beurre, de l'huile de coco et des autres graisses

L'huile de coco, telle qu'elle se présente aujourd'hui sur les marchés, est un produit onctueux d'une blancheur éclatante, constitué par une graisse homogène et différant essentiellement du beurre par ce fait qu'elle n'est pas une émulsion. Mais ce qui, au point de vue de sa recherche par les experts, la rapproche du beurre, c'est précisément sa teneur en acides volatils solubles. Ceux-ci y sont, il est vrai, en proportions bien plus minimes que dans le beurre, mais cependant en proportions relativement beaucoup plus élevées que dans les autres graisses. En opérant avec la méthode officielle, telle qu'elle a été établie par le Comité consultatif des Stations Agronomiques, et qui donne la totalité des acides volatils, nous avons trouvé les résultats suivants :

	Acides volatils solubles dans l'eau exprimés en acide butyrique
Végétaline Rocca, Tassy et de Roux	2,51 %
Huile de Coco envoyée par M. Querré	2,49 »
Coco Butter (province anglaise)	2,26 »
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseille)	2,70 »

Alors que les beurres purs donnent en général :

	Acides volatils solubles
Beurre riche	6,50 %
» moyen	5,50 »
» pauvre	5,25 »
» très pauvre	5,00 »
» exceptionnellement pauvre	4,90 »

Avec les graisses diverses, nous avons obtenu :

	Acides volatils solubles exprimés en acide butyrique
Margarine	0,06 à 0,12 %
Saindoux	0,8 »
Huiles	0,07 à 0,08 »

On voit par ces chiffres que, si les huiles de coco (végétaline, etc.) donnent des acides volatils solubles, elles en donnent relativement peu et que, sous ce rapport, elles s'éloignent beaucoup du beurre, L'introduction d'huile de coco dans le beurre abaisse donc la teneur de ce dernier en acides volatils. comme le font d'ailleurs les autres graisses, mais elle l'abaisse dans une proportion sensiblement plus faible et la falsification par l'huile de coco peut passer inaperçue plus facilement que celle faite par l'addition des autres matières grasses.

Mais l'huile de coco ne contient pas seulement des acides volatils solubles, elle contient également des acides volatils insolubles dans l'eau. Sous ce rapport, elle s'éloigne beaucoup du beurre qui ne contient ces acides insolubles qu'en proportion extrêmement minime.

La méthode officielle du Comité consultatif des Stations Agronomiques nous a donné pour ces produits :

	Acides volatils insolubles exprimés en acide butyrique
Végétaline Rocca, Tassy et de Roux	9,63
Huile de coco envoyée par M. Querré	10,06
Cocos Butter (provenance anglaise)	9.76
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseille)	8,89

Avec les beurres, nous avons trouvé :

	Acides volatils insolubles exprimés en acide butyrique
Beurre du Finistère	1,74 %
Beurre de Maine et-Loire	1,96 »

CHAPITRE II

ÉTUDE DU PROCÉDÉ DE RECHERCHE DE L'HUILE DE COCO DANS LES BEURRES

L'existence dans le beurre de coco de ces acides volatils insolubles est bien connue des chimistes et depuis fort longtemps. Plusieurs d'entre eux se sont basés sur la présence ou sur la proportion élevée de ces derniers acides pour reconnaître l'huile de coco à l'état pur et dans les mélanges.

En 1901, M. Reyckler (1) proposa de déterminer à côté de l'Indice de Reichert-Meissl-Wolny, obtenu par le titrage des acides volatils solubles, un autre indice se rapportant à la totalité des acides volatils. En comparant ces deux résultats, il obtenait un rapport de 0,9 pour le beurre pur et 0,33 pour l'huile de coco.

A peu près à la même époque, J. Wauters (2) indiquait un procédé de dosage permettant de déterminer la teneur des huiles de coco en acides volatils insolubles. Le beurre pur lui donnait un indice Reichert-Meissl-Wolny de 0,9 pour ces acides et l'huile de coco un indice de 15,4.

La même année, M. Wandam (3) a étudié la solubilité des acides gras du beurre, de la margarine et du beurre de coco dans l'alcool à divers degrés de concentration. Il a constaté qu'on pourrait rechercher l'huile de coco dans le beurre en effectuant le dosage des acides solubles dans l'alcool, mais insolubles dans l'eau.

En 1902, M. Mougnaud (4) étudie une modification du procédé Reichert-Meissl-Wolny et insiste sur l'intérêt qu'il y a à doser séparément dans l'huile de coco et dans les beurres les acides volatils solubles et les acides volatils insolubles.

Cependant, ces procédés ne semblent pas être entrés dans l'application. La plupart d'entre eux n'ont pas d'ailleurs été étudiés avec les huiles de coco épurées que l'on trouve actuellement dans le commerce et qui seules sont employées à la fraude. Mais il nous a semblé qu'il y avait là des caractères assez nets pour que l'on puisse baser sur eux une méthode certaine de recherche de la fraude.

En étudiant à nouveau la composition du beurre de coco, en régularisant le mode opératoire, en considérant non seulement les proportions absolues des acides volatils de nature différente, mais encore leurs proportions relatives, nous avons pu établir un moyen de recherche qui nous a donné de très bons résultats et qui nous semble répondre au but proposé de la constatation de l'adultération des beurres par l'huile de coco.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1901.
(2) *Bulletin de l'Association belge des chimistes*, 1901.
(3) *Annales de pharmacie de Louvain*, 1901.
(4) *Thèse de pharmacie* présentée à l'Université de Paris, juin 1902.

Description du nouveau procédé

Comme pour obtenir des résultats constants et comparables entre eux, il est indispensable d'opérer toujours dans des conditions identiques, nous décrirons minutieusement le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés. D'autres méthodes pourraient être adoptées, à la condition d'être toujours rigoureusement suivies de la même façon. Et pour chaque procédé, il conviendrait de déterminer les chiffres limites fournis par les beurres purs et par l'huile de coco, ainsi que ceux que donneraient des mélanges en proportions connues.

Fusion et filtration du beurre. — Le beurre est introduit dans un verre à précipiter qu'on place dans une étuve à 60°. On laisse le beurre fondre tranquillement, sans aucune agitation. Il se forme alors une couche huileuse, limpide, qui surnage sur un liquide aqueux, tenant en suspension de volumineux flocons de caséine. Quelques-uns de ces flocons nagent souvent à la surface du beurre fondu.

La couche de beurre est soigneusement décantée sur un filtre placé dans l'étuve même. On évite complètement l'entraînement sur le filtre, des gouttelettes d'eau. On a ainsi séparé la matière grasse du beurre, et c'est sur celle-ci que doit porter l'analyse.

Le beurre filtré, encore liquide et rendu homogène par l'agitation, est introduit dans deux ou trois flacons bien propres et secs, qu'on remplit entièrement, qu'on bouche et qu'on conserve à l'abri de la lumière.

Dans les flacons, le beurre se sépare ordinairement par le refroidissement en parties solides et en parties liquides. Quand on veut prélever une fraction de ce beurre pour l'analyse, il faut lui rendre son homogénéité. On chauffe le flacon entre 40 et 50° pour liquéfier toute la masse de l'échantillon et l'on agite alors vivement.

Saponification. — Dans un verre cylindrique, à bec, d'un diamètre de 5 centimètres, d'une hauteur de 8 centimètres et qu'on tare sur le plateau d'une balance pouvant peser au milligramme, on introduit 10 grammes de beurre, fondu et parfaitement homogène, à l'aide d'un tube étiré, et en évitant de faire tomber des gouttelettes de beurre sur la paroi intérieure. Il doit, en effet, être réuni tout entier au fond du verre.

Avant que le beurre soit refroidi et figé, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution concentrée et chaude de potasse dont nous donnons la préparation plus loin. A l'aide d'un agitateur à bout aplati, on fait un mélange intime qui se transforme presque aussitôt en une émulsion épaisse. On continue à agiter pendant au moins 20 minutes, afin de mettre toutes les particules de beurre en contact intime avec la potasse. La masse s'échauffe notablement et, lorsqu'elle est devenue dure, on place le verre dans une étuve chauffée à 70-80° et on l'y laisse environ 20 minutes, temps plus que suffisant pour que la saponification soit complète.

A l'aide de l'agitateur, on écrase le savon dur, on le réduit en miettes et on l'introduit dans le ballon à distiller avec 200 centimètres cubes d'eau distillée, exactement mesurés, qui servent à entraîner la matière dans le ballon et à laver complètement le verre. On chauffe doucement le ballon sur un bec Bunsen, en agitant fréquemment et en évitant qu'il se produise, par évaporation, une diminution du volume de la solution. Le savon entre entièrement en dissolution.

Mise en liberté des acides gras. — On met les acides gras en liberté en saturant la potasse par 30 centimètres cubes d'une solution d'acide phosphorique à 1,15 de densité. Cette solution a été préparée en dissolvant l'acide phosphorique sirupeux, à 45° Bé , dans environ deux fois son volume d'eau.

L'addition de l'acide phosphorique a lieu dans le ballon à distiller où se trouve la solution de savon complètement refroidie : les acides gras mis en liberté forment alors des flocons laiteux.

Pour régulariser l'ébullition pendant la distillation, on ajoute, après l'acide phosphorique, quelques grains de pierre ponce.

L'acide carbonique absorbé par la potasse rendrait inexact le dosage des acides volatils ; pour l'enlever, on soumet au vide, dans le ballon même, le mélange rendu acide par l'acide phosphorique. On maintient le vide pendant 10 à 15 minutes, à froid, en agitant pour favoriser le départ de l'acide carbonique.

Distillation des acides gras. — On attelle le ballon à un réfrigérant ordinaire en verre, mais pour régulariser la distillation et opérer un fractionnement plus complet, on interpose entre le ballon à distiller et le réfrigérant un tube de rectification, dit tube Le Bel, qui est une modification du serpentin ascendant de M. Schlœsing.

Comme les quantités absolues et les proportions relatives des acides gras solubles et insolubles qui passent à la distillation varient avec la forme et les dimensions des appareils employés, il est indispensable, pour avoir des résultats comparables d'une opération à une autre, d'opérer toujours avec des ballons et des tubes de rectification de forme et de dimensions identiques. Aussi, nous croyons utile de donner les dimensions et les dispositions des appareils qui nous servent pour cette recherche.

Le ballon à distiller est en verre de Bohême, il a 500 centimètres cubes de capacité jusqu'à la naissance du col. Ce dernier a une longueur d'environ 9 centimètres, avec un diamètre de 20 millimètres.

Le tube de rectification est construit au laboratoire même, avec une canne entière (1 mètre) de verre de 16 millimètres de diamètre extérieur et 14 millimètres de diamètre intérieur. Pour diminuer la hauteur verticale de ce tube, tout en lui laissant presque toute sa longueur, on l'a replié plusieurs fois sur lui-même. L'extrémité inférieure du tube, taillée en biseau, est fixée, au moyen d'un bouchon de caoutchouc, au col du ballon. Près de la partie supérieure du tube, on a soudé une tubulure latérale qui est directement reliée au réfrigérant. L'orifice supérieur du tube est fermé avec un bouchon de caoutchouc.

La partie utile de ce tube de rectification, c'est-à-dire celle qui est comprise entre le biseau inférieur et la tubulure du haut, a une hauteur verticale de 35 centimètres, avec un développement total de 92 centimètres environ

Le ballon est chauffé directement par la flamme d'un brûleur Bunsen, mais, pour éviter qu'il y ait surchauffe à la fin de l'opération, on place sous le ballon un anneau de cuivre formé par une plaque ronde d'un diamètre de 13 centimètres, percée au centre d'un trou de 6 centimètres.

La flamme du brûleur est réglée de façon que la distillation dure environ 1 heure et demie.

Le produit de la distillation, condensé par le réfrigérant, se déverse dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes. On arrête l'opération lorsque le volume du liquide distillé est exactement de 200 centimètres cubes.

On a dans le ballon jaugé un liquide plus ou moins louche, avec des gouttelettes huileuses à la surface, et qui contient les acides solubles passés à la distillation, avec une partie des acides insolubles, dont l'autre est restée dans le réfrigérant. Pour faciliter la séparation de ces deux sortes d'acides, on laisse reposer du jour au lendemain le distillatum, puis on le jette sur un filtre plat, préalablement mouillé. Les acides insolubles restent sur le filtre, les acides solubles passent et on les recueille dans un verre à précipiter de 750 centimètres cubes de capacité. On lave le ballon avec 5 centimètres cubes d'eau qu'on jette sur le filtre.

Ces précautions sont indispensables pour obtenir une séparation très nette des acides volatils solubles et insolubles dans l'eau. Si l'on n'attendait pas un certain temps pour que les acides insolubles se rassemblent, ils pourraient passer en petites quantités à travers le filtre et fausser ainsi les résultats. On est averti de cet accident par le louche ou l'apparence laiteuse qui existe dans le liquide aqueux filtré et qui dénote la présence de particules insolubles en suspension. Pour que l'opération soit bonne, il est indispensable que la solution aqueuse soit parfaitement limpide, ce qu'on obtient facilement en attendant du jour au lendemain avant d'opérer la filtration.

Titrage des acides volatils solubles. — Le liquide que le filtre a débarrassé des acides gras insolubles est additionné de 6 gouttes de phtaléine de phénol en solution à 1 $^0/_0$ et on procède au titrage par de l'eau de chaux.

A l'aide d'une pipette jaugée, on verse d'un coup 100 centimètres cubes d'eau de chaux ; puis on complète le titrage avec la même eau de chaux contenue dans une burette graduée.

Le virage est facile à saisir ; on agite vivement à l'aide d'une baguette et l'on s'arrête dès que la teinte rose persiste quelques secondes dans la masse entière du liquide.

On lit alors le volume de l'eau de chaux versée et l'on exprime les acides volatils solubles en acide butyrique.

Titrage des acides volatils insolubles. — Les acides volatils insolubles passés à la distillation se trouvent, en majeure partie, sur le filtre où l'on a passé le liquide distillé ; mais il en reste dans le ballon jaugé de 200, collés aux parois, ainsi que dans le tube intérieur du réfrigérant, qui peut en retenir parfois des quantités appréciables. Pour les rassembler, on place le ballon jaugé de 200 centimètres cubes sous l'entonnoir qui porte le filtre et on lave ce dernier quatre fois avec 5 centimètres cubes d'alcool chaque fois, en ayant soin de faire tomber l'alcool goutte à goutte avec une pipette, de façon à bien imbiber chaque fois le filtre pour dissoudre la totalité des acides insolubles qu'il a retenus.

Le lavage du filtre étant terminé, on place le ballon de 200 sous le réfrigérant dont on a, au préalable, obturé l'extrémité inférieure au moyen d'un petit bout de tube de caoutchouc fermé par une pince. On enlève le bouchon de l'orifice supérieur du tube de rectification et on fait pénétrer dans la tubulure latérale qui communique avec le réfrigérant, l'extrémité recourbée d'un petit entonnoir en verre soufflé. Avec une pipette, on verse dans l'entonnoir de l'alcool (environ 20 centimètres cubes) qui remplit complètement le tube intérieur du réfrigérant. On laisse l'alcool y séjourner quelques minutes, puis on ouvre la pince et on le fait écouler dans le ballon de 200. On rince encore une fois, de la même façon, le réfrigérant avec 5 à 6 centimètres cubes d'alcool. L'alcool doit être neutre et à 95°.

Tous les acides volatils insolubles se trouvent ainsi réunis dans le ballon. On ajoute 4 gouttes de phtaléine de phénol et l'on procède au titrage dans le ballon même, en versant peu à peu de l'eau de chaux contenue dans une burette. L'on s'arrête dès que la teinte rose persiste dans la masse entière du liquide et cette réaction est d'une grande netteté.

On lit alors le volume de l'eau de chaux versée et, par le calcul, l'on exprime les acides volatils insolubles en acide butyrique.

Pour simplifier l'opération et supprimer le lavage du filtre, on pourrait être tenté d'introduire le filtre dans le ballon de 200, d'y ajouter de l'alcool et de titrer directement avec de l'eau de chaux. Nous nous sommes assurés que, dans ces conditions, dans lesquelles les observateurs qui nous ont précédés se sont placés, le virage n'était jamais net et qu'il présentait toujours une grande incertitude. En présence du papier, le titrage, qu'il soit effectué avec de l'eau de chaux, de l'eau de potasse ou de soude et même avec de la potasse en solution alcoolique, se fait mal et on ne sait pas à quel point s'arrêter dans le virage. En opérant comme nous venons de l'indiquer plus haut, le titrage est facile et d'une grande netteté.

Préparation de la dissolution de potasse. — Il faut opérer la saponification du beurre avec une solution de potasse très concentrée et débarrassée de sels potassiques.

On emploie la potasse purifiée par la dissolution dans l'alcool, exempte ainsi de carbonate et de sulfate. Ce produit se trouve dans le commerce sous le nom de potasse à l'alcool.

On en fait une dissolution saturée à la température de 20° ; comme les produits commerciaux sont plus ou moins secs, on opère de la façon suivante :

Environ 120 grammes de potasse sont dissous, à l'abri de l'air, par de l'eau chaude ajoutée par petites quantités, de telle façon que le volume final de la dissolution encore tiède ne dépasse pas 100 centimètres cubes. Cette solution est, dans tous les cas, assez concentrée. Si elle venait à cristalliser par le refroidissement, on redissoudrait en chauffant au bain-marie et l'on ajouterait de petites quantités d'eau jusqu'à ce que toute la potasse reste dissoute à la température d'environ 20° et commence à former un dépôt cristallin au-dessous de cette température.

CHAPITRE III

RÉSULTATS OBTENUS PAR L'APPLICATION DE LA NOUVELLE MÉTHODE

L'application de ce procédé à l'étude des matières grasses alimentaires, fait ressortir très nettement les grandes différences qui existent entre le beurre de vache et l'huile de coco. Elle nous a montré que ces produits ne peuvent pas être confondus l'un avec l'autre. Non seulement dans le coco on trouve une quantité d'acides volatils solubles dans l'eau bien plus faible que dans le beurre, mais, ce qui est surtout frappant, c'est que le premier donne une proportion d'acides volatils insolubles dans l'eau neuf fois plus élevée que le second, et c'est cette différence énorme qui est la base la plus certaine sur laquelle on puisse s'appuyer pour distinguer l'huile de coco du beurre et pour reconnaître cette graisse dans les mélanges.

Si, ne nous bornant pas à envisager les quantités absolues, nous cherchons les rapports des acides volatils solubles et insolubles entre eux, nous trouvons :

	Pour le beurre pur	Pour l'huile de coco
$\frac{\text{Acides insolubles}}{\text{Acides solubles}} \times 100$	10 à 15	250 à 280

On voit quelles énormes différences existent entre ces produits et il est facile de prévoir qu'il y a là les éléments d'une constatation de la présence du coco dans les beurres et dans une graisse quelconque.

A vrai dire, dans les mélanges, ces différences ne sont pas aussi accentuées que pouvaient le faire prévoir les résultats donnés ci-dessus, car dans ces mélanges il s'établit des équilibres variant avec chaque condition spéciale. Mais les résultats sont cependant très accentués encore et permettent de reconnaître nettement l'introduction du coco dans le beurre.

Pour étudier la valeur du procédé que nous avons établi et que nous venons de décrire, nous avons dû soumettre un grand nombre d'échantillons de beurre à un examen approfondi, afin de déterminer les limites dans lesquelles variaient la teneur absolue et la proportion relative des acides volatils solubles et insolubles. Dans ce but, nous nous sommes procuré des échantillons de beurres authentiques prélevés tant dans la saison d'été que dans la saison d'hiver. Ces beurres provenaient de races bovines connues et dont la ration et les conditions d'existence nous étaient indiquées. Nous avons pu ainsi passer en revue les diverses régions de la France, les conditions climatériques, les races et les divers modes d'alimentation.

Nous donnons ci-dessous les indications relatives aux échantillons de beurre sur lesquels nous avons opéré.

N° de série	Date	Origine et renseignements divers
1	20 mai	Environs de Caen (Calvados). Vaches au pâturage.
2	4 juillet	Environs de Rouen (S.-Inf.). Vaches au pâturage.
3	6 juillet	Environs de Rennes (Ille-et-Vil.). Vaches au pâturage.
4	23 juillet	Laiterie de Kermabon, M. Blanchard (Morbihan). Vaches au pâturage ; Vaches bretonnes.
5	25 octobre	Laiterie de Kermabon. M. Blanchard (Morbihan). Beurre de vaches bretonnes.
6	25 octobre	Laiterie de Kermabon. M. Blanchard (Morbihan). Beurre de vaches bretonnes fraîchement vêlées.
7	8 septembre	Environs d'Erquy (Côtes-du-Nord). Vaches au pâturage ; Ferme.
8	24 septembre	Environs d'Erquy (Côtes du-Nord). Vaches au pâturage ; autre ferme.
9	24 septembre	Environs d'Erquy (Côtes-du-Nord). Vaches au pâturage ; autre ferme.
10	21 novembre	Guengat (Finistère). Laiterie, vaches bretonnes.
11	21 novembre	Guengat (Finistère). Ferme, vaches bretonnes.
12	10 juillet	Ecole pratique Albert Laval, M. Touchard (Vendée). Race normande, alimentation mixte.
13	14 novembre	Ecole pratique Albert Laval, M. Touchard (Vendée). Race normande, alimentation mixte.
14	8 juillet	Echiré, Laiterie coopérative, M. Dornic (Deux-Sèvres). Race parthenaise, pâturage.
15	14 novembre	Echiré. Laiterie coopérative, M. Dornic (Deux-Sèvres). A peu près la même alimentation qu'en été.
16	8 juillet	Surgères, Laiterie coopérative, M. Dornic (Charente-Inférieure). Race maraîchine, parthenaises, normandes, Durham croisées, pâturage.
17	14 novembre	Surgères, Laiterie coopérative, M. Dornic (Charente-Inférieure). Race maraîchine, parthenaises, normandes, Durham croisées, à peu près même alimentation qu'en été.
18	8 juillet	Tangon, Laiterie coopérative, M. Dornic (Charente Inférieure). Race maraîchine, pâturage.
19	14 novembre	Tangon, Laiterie coopérative, M. Dornic (Charente-Inférieure). Race maraîchine, à peu près même alimentation qu'en été.
20	29 juillet	Saint-Martin de-Villeneuve, M. Ayraud (Charente-Inférieure). Race Jersyaise, alimentation mixte.
21	14 novembre	Saint-Martin-de Villeneuve, M. Ayraud (Charente-Inférieure). Race Jersyaise, alimentation mixte.
22	9 juillet	Laiterie de Tennie (Sarthe). Nourriture mixte.
23	21 juillet	Ferme de la Sermonnerie, près Angers. Vaches normandes, nourriture mixte.

N° de série	Date	Origine et renseignements divers
24	8 novembre	Ferme de la Sermonnerie, près Angers. Vaches normandes, nourriture mixte.
25	21 juillet	Ferme voisine de la Sermonnerie. Vaches normandes, nourriture mixte.
26	21 juillet	Autre ferme voisine de la Sermonnerie. Vaches normandes, nourriture mixte.
27	20 juillet	Ferme des environs de Limoges. Vaches Limousines au pâturage.
28	19 août	Environs de Nontron (Dordogne). Race garonaise, pâturage.
29	9 juillet	Ecole de Mamirolle, M. Houdet (Doubs). Race montbéliarde, à l'étable.
30	1er novembre	Ecole de Mamirolle, M. Houdet (Doubs). Race montbéliarde, à l'étable.
31	16 juillet	Woerth-sur-Sauer (Alsace). Vaches suisses à l'étable, foin et trèfle vert.
32	16 juillet	Bonnefontaine (Alsace). Vaches suisses et normandes, étable foin sec.
33	22 juillet	Ecole de Poligny, M. Friant (Jura). Fourrage vert.
34	7 juillet	Ecole de Crézancy, M. Brunel (Aisne). Vaches normandes pâturage.
35	6 novembre	Ecole de Crézancy, M. Brunel (Aisne). Mêmes vaches, étable, betterave, foin, paille et tourteaux.
36	28 août	Ferme près de Vandy (Ardennes). Etable, foin, luzerne sèche, paille.
37	28 août	Autre ferme à Vandy (Ardennes). Même nourriture.
38	28 août	Autre ferme à Vandy (Ardennes). Fourrages verts.
39	15 juilet	Mours (Seine-et-Oise). Vaches flamandes et hollandaises, étable, fourrages verts et foin sec.
40	5 septembre	Saillagouse Cerdagne (Pyrénées-Orientales). Race du pays, pâturage.

Voici les résultats que nous a donnés l'analyse de ces beurres purs par le procédé que nous avons décrit. Ils sont exprimés en acide butyrique et rapportés à 100 de matières grasses.

N° de série	Origine et Date	Acides vol. solubles %	Acides vol. insol. %	Rapport $\frac{\text{A. v. insol.}}{\text{A. v. sol.}} \times 100$
1	Environs de Caen (Calv.) 20 mai	5,55	0,57	10,3
2	Environs de Rouen (S.-I.) 4 juillet.	6,01	0,77	12,8
3	Environs de Rennes (I.-et V.) 6 juillet. . . .	6,00	0,75	12,5
4	Kermabon (Morbihan) 23 juillet	5,10	0,50	9.9
5	» » 25 octobre	5,14	0,73	14,2
6	» » »	5,52	0,63	11,4
7	Environs d'Erquy (C.-du-N.) 8 septembre . .	5,62	0,69	12,3
8	» » 24 » . .	5,72	0,52	9,1
9	» » 24 » . .	5,50	0,65	11,8
10	Guengat (Finistère) 21 novembre	5,38	0,50	9,2
11	» » »	5,24	0,60	11,4
12	Ste-Gemme-la-Plaine (Vendée) 10 juillet. . .	5,94	0,63	10,5
13	» » 23 novembre .	5,73	0,66	11,6
14	Echiré (Deux-Sèvres) 8 juillet	5.54	0,79	14,3
15	» » 14 novembre.	5,70	0,87	15,1
16	Surgères (Charente-Inférieure) 8 juillet . . .	5,86	0,61	10,5
17	» » 14 novembre .	5,52	0,61	10,0
18	Tangon » 8 juillet . . .	5,61	0,79	14,2
19	» » 14 novembre .	5,44	0.75	13,7
20	St-Martin-de-Villeneuve (C.-I.) 29 juillet . . .	5,55	0,68	12,2
21	» » 14 novembre .	5,24	0,71	13,5
22	Tennie (Sarthe) 9 juillet	5,70	0,69	12,1
23	Sermonnerie (Maine-et-Loire) 21 juillet . . .	5,19	0,59	11,3
24	» » 8 novembre . .	4.83	0,67	13,8
25	Environs d'Angers » 21 juillet . . .	4,79	0,68	14,1
26	» » 21 » . . .	5,61	0,60	10,7
27	Environs de Limoges (Hte-Vienne) 20 juillet. .	5,47	0,72	13,2
28	Environs de Nontron (Dord.) 19 août	5,24	0,55	10,5
29	Mamirolle (Doubs) 9 juillet	5,45	0,64	11,8
30	» » 1er novembre.	5,19	0,81	15,6
31	Wœrth-sur-Sauer (Alsace) 16 juillet	5,02	0,59	11,7
32	Bonnefontaine » »	5,47	0,54	9,8
33	Poligny (Jura) 22 juillet.	5,07	0,58	11,4
34	Crézancy (Aisne) 7 juillet	5,26	0,68	12,9
35	» » 6 novembre.	5,14	0,71	13,8
36	Environs de Vandy (Ardennes) 28 août . . .	5,15	0,69	13,3
37	» » » . . .	5,01	0,59	11,8
38	» » » . . .	5,01	0,64	12,7
39	Mours (Seine-et-Oise 15 juillet	5,43	0,51	9,3
40	Saillagouse (Pyr.-Or.)	5,20	0,54	10,3
	Moyenne		0,652	12,04
	Minima		0,50	9,1
	Maxima		0,87	15,6

Nous voyons, ce qu'on savait déjà, que les acides volatils solubles présentent des variations d'une certaine importance, et ce sont précisément ces variations qui ont jeté un trouble dans la constatation de la fraude des beurres. Il est cependant à remarquer ici que les chiffres donnés ne représentent pas, comme dans le cas de la méthode officielle, établie à la suite de la loi de 1897, la totalité des acides volatils qui existent en réalité dans le beurre, mais seulement une fraction aliquote déterminée par la nature même du mode opératoire. Et, sous ce rapport, notre méthode se rapproche du procédé Reichert-Meissl-Wolny qui est le plus généralement adopté.

Si nous considérons les acides volatils insolubles, nous trouvons, au contraire, des écarts moins grands et nous voyons que si la moyenne est de 0,652, le minimum ne descend pas au-dessous de 0,50, alors que le maximum ne dépasse pas 0,87. Nous retiendrons surtout ce dernier chiffre, sur lequel nous aurons à revenir plus loin.

Si maintenant nous examinons les rapports des acides volatils insolubles aux acides volatils solubles, nous trouvons encore une constance relative, puisque la moyenne étant de 12,04, le chiffre minimum ne s'abaisse pas au-dessous de 9,1 et le chiffre maximum ne dépasse pas 15,6.

Ces constatations étant bien établies par de nombreuses recherches qui ont montré, d'un côté, que la méthode que nous employons est sûre et donne toujours des résultats identiques, et que, de l'autre, elle fournit avec des beurres purs d'origine et de nature très diverses, des chiffres compris entre des limites très rapprochées et ne dépassant pas un certain taux, voyons ce que donne cette même méthode appliquée aux huiles de coco qui se trouvent actuellement sur les marchés.

Les huiles sur lesquelles nous avons opéré ont des provenances diverses. L'une a été achetée à Paris ; elle portait l'indication Végétaline Rocca, Tassy et de Roux, Marseille. La seconde nous a été envoyée dans un récipient sans marque et sans indication d'origine, par M. Querré, inspecteur du commerce du beurre et de la margarine, à Lille.

La troisième provient de la maison Fournier et Ferrier, à Marseille, et porte le nom de coco neutre.

La quatrième, très employée dans les départements du Nord et de l'Est, est colorée artificiellement. Elle est de provenance anglaise et porte le nom de *Cocos-Butter*.

Traités de la même manière que le beurre, ces divers produits nous ont donné les résultats suivants :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport $\frac{\text{Ac. insol.}}{\text{Ac. sol.}} \times 100$
Végétaline, marque Rocca, Tassy et de Roux (Marseille)	1,20	3,01	250,3
Huile de coco du Nord envoyée par M. Querré . . .	1,23	3,38	274,4
Cocos-Butter de provenance anglaise	1,15	3,63	314,7
Coco neutre, marque Fournier et Ferrier (Marseilles)	1,27	3,60	282,3

Les margarines proprement dites et les graisses animales ou végétales, en général, ne contiennent des acides volatils solubles et insolubles qu'en proportions extrêmement minimes, qui ne sont pas de nature à intervenir dans le mode de recherche auquel nous nous sommes arrêtés. Voici, à titre d'exemple, ce que donnent les margarines qu'on trouve habituellement dans le commerce :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %
Margarine Mouriès du commerce.	0,04	0,16

Ces chiffres nous montrent combien ces quantités sont minimes et négligeables, en regard de celles que l'on trouve pour les huiles de coco.

On voit dans quelle proportion énorme ce nouveau procédé permet de différencier le beurre de coco du beurre de vache. Les acides volatils solubles dans l'eau ne sont que le quart de ce qu'ils sont dans le beurre, et les acides volatils insolubles dans l'eau existent, au contraire, dans le coco, quelle que soit son origine, en proportion beaucoup plus grande que dans le beurre, soit 4 à 5 fois plus.

A notre avis, si on a regardé pendant longtemps comme difficile la recherche ou la reconnaissance de la falsification des beurres par le coco, cela tient à ce que l'on n'avait pas suffisamment fait la distinction entre les acides volatils solubles et les acides volatils insolubles. Nous avons, au contraire, attaché la plus grande importance à cette séparation qui est logique, autant qu'elle est d'une application facile.

Application du procédé à l'étude des beurres falsifiés. — Nous voyons donc, dans le coco comparé au beurre, les acides volatils solubles diminuer considérablement et, inversement, les acides volatils insolubles augmenter dans de fortes proportions. Ces différences absolues avec le beurre sont déjà très frappantes, mais nous avons pensé qu'on pouvait les accentuer et les rendre plus palpables encore en établissant le rapport qui existe entre ces deux natures d'acides. Aussi voyons nous que si, dans le beurre, ce rapport est en moyenne de 12,04, il atteint, dans les huiles de coco examinées, le chiffre de 280, qui est 23 fois plus élevé que dans le beurre. Il y a là, évidemment, un moyen de distinguer avec la plus grande netteté l'huile de coco de la matière grasse du beurre et l'on pouvait prévoir que, dans

les mélanges de ces deux produits, la détermination des acides volatils solubles et insolubles, et surtout le rapport de ces deux acides entre eux, permettrait de caractériser avec certitude la présence du coco dans les beurres fraudés.

C'est cette idée, qui découle si logiquement de nos premières études, que nous avons contrôlée d'une façon rigoureuse, par un grand nombre d'observations directes.

Nos essais ont surtout porté sur le produit fabriqué par MM. Rocca, Tassy et de Roux, connu sous le nom de Végétaline, parce que ce produit est de beaucoup le plus répandu.

Les autres marques d'huile de coco nous ont donné un taux d'acides volatils insolubles encore plus élevé. Elles sont, par suite, encore plus faciles à reconnaître par le procédé que nous avons adopté.

Voici comment nous avons pu appliquer les données précédentes à la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco. Nous avons commencé par établir le degré de certitude que l'on peut atteindre avec cette méthode et par rechercher avec quelle approximation elle permet de déterminer l'importance de la fraude. Etant donnés les écarts considérables qui existent entre la proportion moyenne des acides volatils insolubles dans les beurres et dans l'huile de coco, ainsi que les différences plus grandes encore que l'on obtient en prenant le rapport des acides volatils insolubles aux acides volatils solubles, on doit s'attendre à découvrir avec une grande facilité l'huile de coco, lorsque celle-ci est ajoutée en proportions notables C'est ce que montre l'essai suivant.

Nous avons opéré sur un beurre de la Sarthe, provenant de la Laiterie de Champagne du Maine, auquel nous avons ajouté 50 % de végétaline ; nous avons trouvé :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport
Beurre pur, Laiterie de Champagne du Maine (Sarthe)	5,67	0,71	12,5
Le même avec 50 % de végétaline	3,48	2,54	73,1

La proportion d'acides volatils insolubles dans le beurre ne dépassant jamais 0,87 %, nous voyons nettement par le chiffre de 2,54 qu'il y a falsification par l'huile de coco. En prenant le rapport des acides insolubles aux acides solubles, nous trouvons dans le beurre pur 12,5 et dans le beurre falsifié 73,1, alors que dans le beurre pur ce rapport ne s'élève jamais au-dessus de 15,6. Ici encore, et peut-être d'une façon plus frappante, on reconnaît la falsification. Nous pourrions multiplier les exemples par lesquels on voit nettement qu'une addition d'huile de coco, faite dans de fortes proportions, se retrouve avec la plus grande facilité et avec la plus grande sûreté. Mais ce qui est surtout intéressant, c'est de déterminer la sensibilité de ce nouveau procédé, en opérant sur des mélanges dans lesquels on a introduit de plus faibles quantités d'huile de coco.

En partant du même beurre additionné de 20 % d'huile de coco, nous trouvons les résultats suivants :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport
Beurre pur, Laiterie de Champagne du Maine (Sarthe)	5,67	5,2	12,5
Même beurre avec 20 % de végétaline	4,82	4,78	27,2

Ici encore, la falsification est des plus faciles à reconnaître, tant par la forte teneur en acides volatils insolubles que par le rapport très élevé de ces mêmes acides aux acides solubles. En partant d'autres beurres, on obtient des résultats analogues. Voici ce que nous ont donné des beurres d'origines diverses additionnés de 20 % de coco :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport
Beurre pur Normandie	5,34	0,62	10,6
Même beurre avec 20 % de végétaline	5,71	1,28	25,0
Beurre pur de Bretagne, Laiterie de Kermabon. . .	4,81	0,56	10,0
Même beurre avec 20 % de végétaline.	0,56	1,40	29,0
Beurre pur de Ste-Gemme-la-Plaine (Vendée) . . .	5,71	0,73	12,8
Même beurre avec 20 % d'huile de coco	4,84	1,32	27,2

Cherchant plus loin encore avec des proportions moindres, soit 15 °/₀ de coco, nous trouvons :

	Acides volatils solubles °/₀	Acides volatils insolubles °/₀	Rapport
Beurre pur, environs de Rouen (Seine-Inférieure). . .	5,34	0,69	12,9
Même beurre avec 15 °/₀ de végétaline	4,71	1,19	25,2
Beurre pur. Laiterie de Champagne du Maine (Sarthe).	5,67	0.71	12,5
Même beurre avec 15 °/₀ de végétaline	5,03	1,10	21.9
Beurre pur. Laiterie de Kermabon (Morbihan)	5,56	0,56	10,0
Même beurre avec 15 °/₀ d'huile de coco.	5,02	1,11	22,1
Beurre pur, Guengat (Finistère)	5,52	0,63	11 4
Même beurre avec 15 °/₀ de végétaline	4,71	1,11	23,6
Beurre pur, Saint-Martin-de-Villeneuve (Charente-Infér.)	5,24	0,71	13,5
Même beurre avec 15 °/₀ Cocos Butter.	4,74	1,08	22,7
Même beurre avec 15 °/₀ Coco neutre Fournier et Ferrier	4,69	1.30	27,7
Beurre pur, Ecole de Crézancy (Aisne)	5,14	0,71	13,8
Même beurre avec 15 °/₀ d'huile de coco.	4,76	1,23	25,8

Continuant à chercher une sensibilité de plus en plus grande, nous avons abaissé la proportion de coco à 12,5 °/₀ du beurre analysé. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

	Acides volatils solubles °/₀	Acides volatils insolubles °/₀	Rapport
Beurre pur, Ste Gemme-la Plaine (Vendée)	5,71	0,73	12,8
Même beurre avec 12,5 °/₀ de végétaline.	5,20	1,17	22,4
Beurre pur de Saint-Martin de Villeneuve (Char.-Infér.)	5,24	0,71	13,5
Même beurre avec 12,5 °/₀ de végétaline.	5,19	1,08	20,7
Beurre pur de Tangon (Charente Inférieure)	5,44	0,75	13,7
Même beurre avec 12,5 °/₀ de végétaline	4,84	1,23	25,3

On reconnait donc avec la plus grande sûreté la falsification faite avec 12,5 d'huile de coco.

Le procédé a alors été appliqué à des beurres contenant 10 °/₀ seulement de coco, quantité qu'on doit regarder comme la limite inférieure à laquelle la falsification peut s'exercer. En effet, en dessous de cette proportion, le bénéfice du fraudeur compense difficilement les frais de la manipulation, ains que la diminution de la qualité, et il n'y a plus alors d'intérêt pratique à faire la fraude, ni, par suite' à la rechercher.

	Acides volatils solubles °/₀	Acides volatils insolubles °/₀	Rapport
Beurre pur, environs de Rouen (Seine-Inférieure) . .	5,34	0,69	12,9
Même beurre avec 10 °/₀ de coco.	4,90	1,01	20,6
Beurre pur, Laiterie de Kermabon (Morbihan) . . .	5,56	0,56	10,0
Même beurre avec 10 °/₀ de coco.	2,23	1,06	19,6
Beurre pur, Ste-Gemme-la-Plaine (Vendée)	5,73	0,66	11,6
Même beurre avec 10 °/₀ de coco.	5,30	1,02	19,2

Là aussi, avec cette faible dose, les différences sont frappantes et aucun doute ne peut se produire sur la constatation de la fraude. Nous avons aussi soumis à l'examen par notre méthode des beurres additionnés seulement de 5 °/₀ d'huile de coco, quoique la fraude ne soit jamais effectuée en si minime proportion. Là encore, nous avons trouvé des différences sensibles et très manifestes entre les acides volatils insolubles du beurre pur et ceux du beurre ainsi fraudé et une augmentation notable du rapport des acides entre eux. On pourrait pousser à l'extrême limite la recherche de cette falsification, si

les beurres avaient une composition constante et donnaient des rapports toujours identiques. Mais, comme quelques écarts se produisent entre les beurres d'origine différente, on tombe, avec ces faibles quantités de coco, sur des chiffres voisins de la limite supérieure donnée par certains beurres purs. De là, une incertitude qui doit engager à ne pas demander à ce mode d'investigation plus qu'il ne peut donner en réalité et plus qu'il n'est nécessaire d'obtenir pour la constatatiou pratique de la fraude.

En comparant entre eux les chiffres fournis par les beurres purs et par les beurres falsifiés à l'aide de l'huile de coco, nous voyons que, dans tous les cas observés, le beurre pur donne une proportion d'acides volatils insolubles qui ne dépasse pas 0,87, alors que les beurres falsifiés, même à faible dose, par exemple à 10 %, donnent plus de 1,00. Avec les méthodes volumétriques employées pour ces titrages, les erreurs peuvent être regardées comme nulles et une différence de 0,15, par exemple, dans la teneur en acides volatils insolubles, indique avec la plus grande certitude, même dans les cas où la constatation est la plus difficile, un écart de composition dû à l'introduction de l'huile de coco.

De même, le rapport des acides insolubles aux acides solubles qui, dans les beurres purs, ne donne pas 16, monte au-dessus de 19, c'est-à-dire donne un écart de plus de 3 dans les cas les plus défavorables. Et le plus souvent, on trouve un écart d'au moins 0,15 pour les acides insolubles avec une différence de 4 pour le rapport des acides volatils entre eux.

On voit que, par ce procédé, on peut reconnaître avec la plus grande netteté l'introduction du coco dans le beurre et même en déterminer approximativement la proportion, en se basant sur les différences entre les acides volatils insolubles, ainsi que sur le rapport des acides volatils entre eux. Il est à conseiller à chaque opérateur d'effectuer préalablement des essais avec des beurres purs, d'origines diverses, et des mélanges connus, de suivre rigoureusement la même méthode en se servant d'appareils toujours identiques. C'est ce que nous avons fait nous-mêmes avec l'appareil et la méthode que nous avons employés, et dont nous avons donné plus haut une description détaillée qui permettra à tous les analystes d'opérer dans les mêmes conditions que nous, conditions que nous avons reconnues favorables à la suite d'une longue expérimentation.

Application de la méthode a l'expertise des beurres

Dans tout ce qui précède, nous avons donné les résultats obtenus en introduisant des doses variables d'huile de coco dans les beurres d'origines connues et qui servaient ainsi de point de repère. Si l'on avait toujours ce point de comparaison, la recherche des falsifications, en général, serait des plus faciles, mais cela n'est presque jamais le cas et, pour les beurres en particulier, il n'arrive pas à l'expert d'avoir à sa disposition, en même temps que l'échantillon incriminé, un échantillon de beurre pur d'origine identique. Il faut donc établir une base reposant sur une composition moyenne et déterminer en même temps de combien les beurres purs peuvent s'écarter de cette moyenne. Les beurres incriminés qui s'en éloigneraient assez pour sortir des limites entre lesquelles sont compris les beurres purs les plus divers, devraient donc être regardés comme fraudés. L'importance de cet écart permettra de déterminer approximativement la proportion d'huile de coco ajoutée.

Nous allons donc envisager les beurres fraudés sans les comparer aux beurres qui ont été l'objet de la fraude, mais au beurre pur envisagé d'une façon générale avec la moyenne qui ressort de nos observations et les limites extrêmes entre lesquelles varie sa composition.

En adoptant ce système, nous ne courrons pas risque d'affirmer une falsification là où celle-ci n'existe pas. Nous pouvons, au contraire, l'affirmer avec certitude là où les écarts dépassent les limites trouvées pour les beurres purs. En considérant ces derniers dans leur ensemble, au point de vue de leur richesse en acides volatils insolubles et du rapport que ceux-ci présentent avec les acides volatils solubles, nous trouvons pour les acides volatils insolubles :

Moyenne : 0,652 %
Maximum : 0,87

et pour le rapport des acides volatils insolubles aux acides volatils solubles :

Moyenne : 12,04
Maximum : 15,6

Si les chiffres fournis par les beurres incriminés dépassent le maximum dans ces deux déterminations, on peut être assuré que le beurre est additionné d'huile de coco.

Ainsi, lorsque le chiffre des acides volatils insolubles est voisin de 1,00 et que le rapport se rapproche de 20, on peut affirmer l'existence du beurre de coco dans la proportion d'au moins 10 %. Lorsque le chiffre des acides volatils insolubles est compris entre 1,1 et 1,2 et que le rapport s'élève à plus de 22, on peut être certain que la falsification a été faite avec au moins 15 % d'huile de coco. Pour une fraude à 20 % on aurait encore 1,3 à 1,4 d'acides volatils insolubles et un rapport de 25 à 29, et ainsi de suite, la falsification étant d'autant plus apparente que la proportion d'huile de coco est plus élevée.

Répétons ici que ces chiffres s'appliquent au mode opératoire que nous avons adopté, mais qu'ils seraient différents si l'on apportait des modifications à notre procédé, tout en gardant leur valeur relative. Il conviendrait de déterminer à nouveau ces bases, si l'on suivait pour la reconnaissance de la fraude un mode opératoire différent du nôtre.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DE LA FALSIFICATION DANS LES MÉLANGES COMPLEXES

Pour ce qui précède, nous avons envisagé le cas le plus simple de la falsification du beurre, celui où l'huile de coco est employée seule. Mais il peut se faire que cette falsification soit plus complexe et qu'on mélange au beurre non seulement du coco, mais encore des graisses et margarines diverses, animales ou végétales. C'est ainsi qu'à l'heure actuelle, certains fabricants de margarines produisent, et on peut le dire, en vue de la falsification du beurre, des margarines dans lesquelles entrent, en même temps que l'huile de coco, les autres matières grasses qui forment la base de la fabrication des margarines. Il y avait donc intérêt à rechercher si la présence de ces divers corps gras n'apportait pas une entrave à la recherche du coco. A première vue, déjà, on pouvait penser que notre procédé ne serait nullement troublé de ce chef, ces diverses graisses ne donnant que des quantités insignifiantes d'acides volatils, et il était à prévoir qu'elles se comporteraient dans les opérations de cette recherche comme des corps inertes. Mais lorsqu'il s'agit des corps gras, si complexes dans leur nature, et en même temps si voisins les uns des autres, et lorsqu'on a affaire à des mélanges dans lesquels les équilibres se trouvant fréquemment rompus suivent des lois qui nous sont inconnues, ce ne sont pas des inductions théoriques qui peuvent nous guider et il faut avoir recours à l'expérimentation directe. C'est ce que nous avons fait en opérant sur des beurres falsifiés, non par le coco seul, mais par des mélanges de coco et de margarine.

Nous donnons ci-dessous quelques chiffres obtenus avec de pareils mélanges :

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %	Rapport
Beurre pur	5,34	0,69	12,9
Même beurre avec 15 % de margarine Mouriès, et 15 % d'huile de coco du Nord	3,96	0,93	23,5
Beurre pur	5,67	0,71	12,5
Même beurre avec 15 % de margarine Mouriès et 15 % d'huile de coco du Nord.	4,14	0,93	22,5

On voit donc que, dans ce mélange, on a nettement reconnu la présence du coco, surtout par le rapport élevé des acides volatils entre eux. Il convient de faire remarquer que, dans un pareil mélange, la proportion des acides volatils solubles s'abaisse beaucoup et que, même si l'huile de coco pouvait échapper à la recherche, ces beurres n'en seraient pas moins reconnus fraudés, en raison de l'introduction de margarine rendue manifeste par l'abaissement de la teneur en acides volatils solubles.

Il peut être intéressant aussi, étant donnée une margarine, de savoir s'il entre dans sa constitution de l'huile de coco. Cette recherche est des plus faciles. On voit, en effet, dans ce cas, augmenter immédiatement, dans une mesure énorme, la proportion des acides volatils insolubles. Nous ne citerons qu'un exemple, puisqu'il n'y a aucune utilité à insister sur ce point.

	Acides volatils solubles %	Acides volatils insolubles %
Margarine Mouriès	0,04	0,16
Même Margarine avec 50 % huile de coco	0,92	1,52

Ici il y a lieu de faire une observation. L'introduction de l'huile de coco dans la margarine n'est pas interdite, pas plus que celle de n'importe qu'elle autre matière grasse ou huile de bonne qualité. Mais la loi de 1897 défend, en vue d'éviter une confusion, l'addition aux margarines d'une quantité de beurre supérieure à 10 %. Or, le cas pourrait se présenter qu'un expert chargé d'examiner une margarine, dans le but de rechercher si elle ne dépasse pas, sous ce rapport, la limite imposée par la loi, soit amené, par un examen trop superficiel, à conclure à une addition exagérée de beurre, alors qu'en réalité il aurait affaire à un produit contenant de l'huile de coco. Il lui sera facile d'éviter cette erreur en déterminant non seulement les acides volatils solubles, mais encore les acides volatils insolubles, dont la forte proportion lui indiquera, avec une certitude entière, la présence de l'huile de coco.

Conclusion

En résumé, on voit que, dans tous les cas qui peuvent se présenter dans la pratique, et qui sont soumis à l'appréciation des experts, ceux-ci sont en mesure de se prononcer, sans hésitation, sur la présence de l'huile de coco dans les divers mélanges où on peut la faire entrer.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 2 mai. — Action du magnétisme sur une tige d'acier *invar* destinée à un pendule géodésique. Note de M. G. Lippmann.

L'acier au nickel, dit acier *invar*, possède la propriété de se dilater par la chaleur presque vingt fois moins que le laiton. L'expérience démontre qu'il serait avantageux de substituer le métal invar au laiton, tant pour le pendule à un couteau que pour le pendule à inversion.

— Effet des petites oscillations de l'action extérieure sur les systèmes affectés d'hystérésis et de viscosité. Note de M. Duhem.

Les petites oscillations de l'action extérieure n'ont qu'une influence négligeable sur les transformations d'un système dont le coefficient de viscosité est grand par rapport à l'amplitude des oscillations. L'action de la viscosité joue, dans l'hydratation des précipités gélatineux, un rôle négligeable ; cette hydratation dépend presque exclusivement de l'hystérésis.

— Travaux géodésiques et magnétiques aux environs de Tananarive. Note de M. P. Colin.

— Les sérums antivenimeux polyvalents. Mesure de leur activité. Note de M. Calmette.

Pour déterminer pratiquement le pouvoir antihémolytique d'un sérum antivenimeux et, par conséquent, son pouvoir antitoxique, il suffira de faire agir des doses variables de sérum sur une même quantité de sang de cheval ou de rat défibriné, additionné ensuite d'une dose constante de venin. On peut employer à cet effet une dilution à 5 $^0/_0$ de sang de cheval défibriné, que l'on répartira à la dose de 1 centimètre cube. On introduit ensuite dans tous les tubes 1 milligramme de venin dissous dans 0,1 cc. de sérum physiologique. A la température de 16° environ l'hémolyse commence à se manifester dans le tube témoin en 15-20 minutes. Elle se produit dans les autres tubes avec un retard d'autant plus grand que la dose de sérum ajouté est plus considérable. On note les tubes dans lesquels elle ne se produit pas avant 2 heures. L'expérience montre qu'on doit considérer comme bons pour l'usage thérapeutique les sérums qui, à la dose de 0,5 cc. empêchent complètement l'hémolyse par 1 milligramme de venin de Cobra, de Bothrops ou de Bungare, et ceux qui, à la dose de 0,7 cc., empêchent l'hémolyse par 1 milligramme de venin de Lachésis ou de Vipère Péliade. On peut, par une méthode calquée sur la précédente, mesurer l'activité antihémorrhagique d'un sérum antivenimeux, car le parallélisme qui existe entre l'action antineurotoxique et l'action antihémolytique des venins se retrouve entre l'action antihémorrhagique et l'action antiprotéolytique de ces mêmes venins.

Or, l'action antiprotéolytique se mesure aisément au moyen d'une série de tubes à essai dans lesquels on verse une même quantité de bouillon gélatiné à 20 $^0/_0$ rendu imputrescible par un peu de thymol. La gélatine étant maintenue liquide à l'étuve, on verse dans chaque tube une quantité croissante de sérum. On ajoute ensuite partout la même dose de venin, soit 1 milligramme. Les tubes sont portés à l'étuve à 38° C. pendant six heures. On les retire ensuite et on les immerge dans un bain d'eau froide. On note ceux dans lesquels la gélatine se solidifie et l'on détermine ainsi la dose de sérum antivenimeux qui empêche la protéolyse de cette substance.

— Nomination de Commissions de prix chargées de juger le concours de l'année 1904.

Mathematiques. Grand prix des sciences Mathématiques : prix Bordin, Vaillant, Francœur, Poncelet. — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Membres de la section de Géométrie, et MM. Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

Mécanique. Prix Montyon. — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Sarrau, Léauté, Membres de la Section de Mécanique ; et MM. Sébert, Haton de la Goupillière, Poincaré.

Astronomie. Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, Janssen. — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Membres de la Section d'Astronomie, et MM. Poincaré, Lippmann, Darboux.

Géographie. Prix Binoux, Gay, Tchiatchef, Delalande-Guérineau. — MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, Membres de la Section de Géographie et Navigation, et MM. de Lapparent, Perrier, Van Tieghem.

Navigation. Prix extraordinaire de six mille francs. Prix Plumey. — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Sarrau, Léauté, Sébert, Membres de la Section de Mécanique, et MM. Bouquet de la Grye, Grandidier, Bassot, Guyon, Hatt, Bertin, Membres de la Section de Géographie et Navigation.

Physique. Prix Hébert, Hughes, Kastner-Boursault. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Amagat, Membres de la Section de Physique, et MM. Berthelot, Poincaré, Maurice Lévy.

— Observation de la Comète de Brooks (1904 a) faite à l'équatorial coudé de l'Observatoire de Lyon, par M. J. Guillaume.

— Sur un nouvel appareil destiné à la mesure de la puissance des moteurs. Note de M. Ch. Renard.

L'auteur emploie depuis plusieurs années pour la mesure de la puissance des moteurs à mouvements rapides (dynamos, moteurs d'automobile, etc.), un appareil fondé sur les lois de la résistance de l'air et auquel il a donné le nom de *moulinet dynamométrique*. Cet appareil consiste simplement en une barre rectangulaire en frêne sur laquelle on boulonne deux plans carrés d'aluminium symétriques par rapport à un axe autour duquel doit tourner la barre et parallèles à cet axe.

— Le pont Adolphe à Luxembourg (1899-1903). Note de M. Séjourné.

On a construit à Luxembourg (1899-1903) un pont en maçonnerie dont la portée de 84,65 m. dépasse sensiblement celles atteintes jusqu'ici. Viennent ensuite : le pont sur l'Adda à Morbegno (Haute-Italie), décintré en 1903 ; puis le pont aqueduc de 67,10 m. exécuté en 1860-1862 sur la vallée de Cabin John, en Virginie (États-Unis). Il n'existe encore aujourd'hui que dix voûtes de plus de 60 mètres. Le pont de Luxembourg présente cette disposition nouvelle que sa largeur totale de 16 mètres (celle du Pont

des Invalides) est obtenue, non comme aux Invalides par une voûte conique ayant cette largeur de 16 mètres, mais en établissant à chaque tête un point de 5,25 m. de largeur et recouvrant d'un plancher en béton armé l'intervalle entre ces deux ponts.

— Sur la comparabilité des déterminations spectrophotométriques. Note de M. P. Vaillant.

— Sensibilité de la balance azimutale. Note de M. V. Crémieu.

— Sur le rôle de la force centrifuge composée dans la détermination du sens de rotation des cyclones et tourbillons. Note de M. Bernard Brunhes.

Le rapport qui détermine la probabilité pour qu'un cyclone de l'hémisphère nord soit *sinistrorsum* ne contient, outre la latitude, qu'une seule variable : la durée de rotation du tourbillon. Toutes les fois que l'ordre de grandeur de la durée de rotation d'un tourbillon aérien atteint ou dépasse 5 à 10 secondes, il y a, pour les tourbillons de ce type, prédominance de la rotation *sinistrorsum* dans l'hémisphère nord. Pour des durées de rotation très petites, notablement au-dessous d'une seconde, le sens de rotation devient indifférent.

Tout cela est applicable, sans modification, aux tourbillons d'eaux courantes.

— Sur la dissolution électrolytique du platine, nouveau mode de préparation des platino-cyanures. Note de MM. André Brochet et Joseph Petit.

Le platine se comporte comme le fer et le cobalt vis à-vis du courant alternatif, et se dissout facilement dans les cyanures. Ce point est d'autant plus intéressant que ce métal offre une résistance toute spéciale aux agents chimiques.

— Sur l'origine des rayons Blondlot dégagés pendant les réactions chimiques. Note de M. Albert Colson.

Les actions chimiques qui émettent des rayons Bondlot sont toujours accompagnées d'actions physiques (contraction, refroidissement, etc.), qui agissent dans le même sens.

— Sur l'acide cacodylique et les corps amphotères. Note de MM. P. Th. Muller et Ed. Bauer.

Les divers procédés physico-chimiques concordent pour attribuer à l'acide cacodylique et à son sel de soude, la même constitution. Il s'en suit qu'un corps amphotère n'est pas nécessairement pseudo-acide.

— Réduction de la silice par l'hydrogène. Note de M. A. Dufour.

La silice est réduite à haute température par l'hydrogène ; il se fait de l'hydrogène silicié et de l'eau ; la réaction inverse est possible. Cette réduction explique le phénomène de dévitrification apparente des tubes de silice quand on les travaille au chalumeau. Elle permet de donner aussi une explication satisfaisante des expériences de Boussingault et de Schützenberger sur la siliciuration à distance du platine par la silice, dans une atmosphère d'hydrogène.

— Sur les alliages zinc-aluminium. Note de M. Hector Pécheux.

L'auteur a obtenu neuf alliages bien définis de zinc et d'aluminium répondant aux formules suivantes : Zn^3Al, Zn^2Al, $ZnAl$, $ZnAl^2$, $ZnAl^3$, $ZnAl^4$, $ZnAl^6$, $ZnAl^{10}$, $ZnAl^{12}$. Leur fusion présente une particularité intéressante. Quand on projette dans l'aluminium fondu, (650°) le zinc solide, à la température ordinaire, ce dernier fond légèrement au contact de l'aluminium, pur, tout l'aluminium se solidifie : il faut donner un coup de feu pour obtenir la fusion dés métaux qui se mélangent ensuite entièrement. La coulée de ces alliages se fait sans liquation. Ils sont tous cassants. Les acides les attaquent plus ou moins vivement, ainsi que la potasse. L'hydrogène sulfuré ne les attaque pas à froid. L'eau distillée n'agit sur eux ni à froid ni à 100° C.

— Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine. Note de MM. Léo Vignon et A. Simonet.

A une solution alcoolique contenant 1 molécule de chlorhydrate d'aniline et un peu moins d'une molécule de diphénylamine, on ajoute 1 molécule de nitrite de sodium en solution aqueuse, la température du mélange devant être de 18° à 20° C., après un quart d'heure on précipite le corps formé par de l'eau glacée. On obtient ainsi un dérivé diazoamine peu stable, jaune, cristallisé en paillettes très solubles sans l'alcool. C'est le phényldiazoamidobenzène $C^6H^5Az = Az - Az(C^6H^5)^2$.

— Sur les allyl et propénylalcoylcétones. Note de M. E.-E. Blaise.

Cette note a pour but de démontrer que les isomères qui se produisent sous des influences diverses, par suite de l'émigration de la liaison éthylénique des allylalcoylcétones qui se transporte de la position $\beta\gamma$ à la position $\beta\alpha$ ne sont pas des stéréoisomères fumarique et maléique, tous deux de nature propénylique, mais bien des isomères, les uns propénylées et les autres allylés.

— Application de la réaction de Grignard aux éthers halogénés des alcools tertiaires. Note de M. L. Bouveault.

Bien que, d'après son auteur, la réaction de Grignard ne s'applique qu'aux éthers halogénés des alcools primaires et secondaires, M. Bouveault a réussi à la produire dans le cas des chlorures de butyle et d'amyle tertiaires, mais il a constaté que les dérivés organomagnésiens ainsi obtenus n'obéissent que partiellement aux règles posées par M. Grignard. La condensation avec le magnésium se fait à la manière ordinaire, mais il faut maintenir le mélange entre 5° et 15°. A une température plus élevée, devient prépondérante une réaction secondaire inévitable qui est la suivante :

$$2\,C^4H^9Cl + Mg = MgCl^2 + C^4H^{10} + C^4H^8.$$

L'acide carbonique sec est absorbé, quoique assez lentement, par la solution magnésienne, et l'on obtient sans difficulté l'acide correspondant. Le chlorure de butyle fournit de l'acide pivalique pur et cristallisé avec un rendement de 30 %; le chlorure d'amyle, l'acide éthyldiméthylacétique avec un rendement de 60 %.

Le formiate de méthyle réagissant entre 10°-15° sur le dérivé magnésien du chlorure de butyle tertiaire donne l'alcool triméthyléthylique et l'aldéhyde correspondant dont la semicarbazone fond à 92°.

— Sur l'oxyde de méthyle bichloré symétrique. Note de M. Marcel Descudé.

On peut obtenir l'oxyde de méthyle bichloré-symétrique en faisant réagir le trichlorure de phosphore

sur le trioxyméthylène en présence d'un peu de chlorure de zinc fondu. On emploie 1 molécule de trichlorure pour 3 molécules de polyoxyméthylène.

— Sur un procédé d'isolement des substances cytoplasmiques. Note de M. Maurice Nicloux.

Ce procédé consiste à broyer la substance végétale, surtout la graine, par exemple la graine de ricin, avec de l'huile, tamiser pour séparer les grains d'alémone et les débris cellulaires, puis soumettre à la centrifugation. Il se fait deux couches, la supérieure qui est presque uniquement formée par le cytoplasma, et l'inférieure qui est blanchâtre et contient des grains d'aleurone et des débris cellulaires qui avaient échappé au tamisage.

— Nouvelles recherches sur l'aucubine. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

L'aucubine glucoside contenu dans l'*Aucuba Japonica* est soluble dans l'eau, l'alcool ordinaire et l'alcool méthylique, elle cristallise et renferme une certaine proportion d'eau qui ne disparaît qu'en chauffant assez longtemps à 115°-120° C. L'aucubine se dédouble sous l'influence des acides en donnant du dextrose

$$C^{12}H^{19}O^{8} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{7}H^{9}O^{3}$$

et de l'*aucubygénine* suivant le nom proposé par les auteurs. L'émulsine dédouble l'aucubine, et ce ferment semble exister dans l'aucuba. Enfin l'aucubine ne paraît pas toxique.

— Hybridations anormales. Note de M. C. Viguier.

— Sur la biologie du *Sterigmatocystis versicolor*. Note de MM. Cousin et Jean Friedel.

— Une moelle alimentaire de palmier de Madagascar. Note de M. Gallerand.

Les sakalaves consomment dans l'Ambongo la moëlle d'un palmier qu'ils nomment le *satranabe*, et qui semble être, d'après M. Perrier de la Bathie, le *Medemia nobilis*, voisin des Hyphœne. Le *satranabe* couvre dans l'Ambongo de vastes espaces, au bord de la mer et dans le voisinage des cours d'eau. Après avoir abattu le tronc qui contient en moyenne 2 kilogrammes à 5 kilogrammes de moelle, les sakalaves extraient cette moelle, la fond sécher, la pulvérisent et la tamisent. Une certaine quantité de cette farine a été soumise à l'analyse qui a donné les résultats suivants :

Amidon	66,833
Cellulose	12,939
Matières albuminoïdes	10,538
Sels minéraux	8,2
	99,537

— Sur la présence de l'étain dans le département de la Lozère. Note de M. Marcel Guédras.

M. Guédras à trouvé a proximité d'un important gîte de Barytine un filon stannifère situé près de la grande faille dite du Monastier, dans la commune de Barzac, département de la Lozère. A côté de ce gîte d'étain on rencontre du Wolfram qui à l'analyse donne 65 °/₀ de TuO^3 avec traces d'or.

— Oscillations nerveuses étudiées à l'aide des rayons N émis par les nerfs. Note de M. Augustin Charpentier.

— Modifications subies par l'appareil digestif sous l'influence du régime alimentaire. Note de M. Camille Spiess.

Liste des candidats présentés par la section de Minéralogie pour remplacer M. Fouqué, décédé. MM. Barrois, Douvillé, Bergeron, Boule, Haug, De Launay, Termier, Wallerant.

Séance du 9 mai. — M. le Président annonce la mort de M. Duclaux membre de la section d'Economie rurale.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse une ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve la nomination de M. Bigourdan.

— Remarques sur l'emploi des courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'ils déterminent. Note de M. Berthelot. Inutile d'insister après tout ce que M. Danneel nous a montré.

— Pouvoir refroidissant d'un courant fluide faiblement conducteur, sur un cylindre indéfini de section droite quelconque et dont l'axe est normal au courant. Note de M. Boussinesq.

— Sur un nouveau mode de préparation des dérivés alcoylés et alcoylidéniques des cétones cycliques. Application à la préparation des alcoylmenthones. Note de M. Haller.

Dans le traitement des cétones cycliques par le sodium il se forme des produits secondaires dont la séparation est difficile. Pour obvier à cet inconvénient il suffit de remplacer le sodium par son amidure.

$$R\left\langle \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CO \end{array} \right. + NaAzH^2 = R\left\langle \begin{array}{l} CH^5Na \\ | \\ CO \end{array} \right. + AzH.$$

Pour obtenir les alcoylméthones $C^8H^{16}\left\langle \begin{array}{l} CH - R \\ | \\ CO \end{array} \right.$ on ajoute à une solution éthérée bien anhydre de menthone sèche de l'amidure de sodium finement pulvérisé dans un mortier chaud et l'on chauffe dans un appareil à reflux jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac. On ajoute alors la quantité théorique de bromure ou iodure alcoolique et l'on continue à chauffer en remuant le ballon jusqu'à ce que le sel alcalin bromure ou iodure n'augmente plus. On obtient ainsi des liquides huileux qui, à part le dérivé méthylé, ont tous une odeur de moisi et de menthone : la plupart de ces corps distillent dans un intervalle de 3 à 5° à la pression à laquelle on opère.

— Dispositif permettant de rendre identiques les tubes à rayons X. Note de M. d'Arsonval.

M. Barrois est nommé membre de la section de Minéralogie en remplacement de M. Fouqué, décédé, par 39 suffrages contre 6 accordés à M. Wallerant et 5 à M. Douvillé.

Commissions de prix pour 1904.

Chimie. Prix Jecker, Cahours, Montyon (arts insalubres). — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller, Membres de la section de chimie, et MM. Berthelot, Schlœsing, Carnot.

Botanique. Prix Desmazières, Montagne, de la Fons-Mélicocq. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller, Membres de la section de Botanique, et MM. Giard, Chatin, Perrier.

Zoologie. Prix Savigny, Thore. — MM. Ramier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier, Membres de la section d'anatomie et zoologie ; et MM. Grandidier, Laveran, Lannelongue.

Médecine. Prix Montyon (médecine et chirurgie), Barbier, Bréant, Godard, du Baron Larrey, Bellion, Mège. — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Membres de la section de médecine et chirurgie ; et MM. Roux, Brouardel, Labbé, Chauveau, Delage.

Physiologie. Prix Montyon (Physiologie expérimentale). Philipeaux, Lallemand, Courat, Martin-Damourette. MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Chauveau, Laveran, Giard, Roux

M. Anceaux soumet au jugement de l'Académie un Mémoire « Sur la corrélation des taches et des marées du soleil ».

— M. Delaurier adresse une note relative à l'emploi en aéronautique d'un moteur basé sur le principe de l'éolipyle.

— M. le Secrétaire perpétuel présente à l'Académie, de la part du ministre suisse en France, plusieurs Mémoires du Dr E. Fischer, de Zurich, relatifs à la transmission héréditaire des caractères acquis par l'influence du milieu sur l'organisme et à la transformation d'une espèce en une autre.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance : 1° Le premier volume d'un ouvrage intitulé : « Obras sobre mathematica do F. Giria. Teixeira ; 2° Un ouvrage de M. Davidson ayant pour titre : « The Alaska Boundary » ; 3° Le premier fascicule des Avis sismiques de Roumanie, par M. St. C. Hepites.

— Observations de la Comète Brooks (a 1904) faites à l'Observatoire d'Alger à l'équatorial coudé de 0,318. Note de MM. Rambaud et Syll.

— Sur le connexe linéaire dans l'espace à n-1 dimensions. Note de M. Léon Autonne.

— Sur la radioactivité des gaz qui se dégagent de l'eau des sources thermales. Note de MM. P. Curie et A. Laborde.

Sans vouloir tirer aucune conclusion au point de vue du rôle possible que jouerait la radioactivité dans les actions physiologiques des eaux minérales, il est pourtant intéressant de remarquer que les gaz provenant des eaux de Badgastein (Autriche) et ceux provenant de Plombières et de la région des Vosges sont les plus actifs sous le rapport de la radioactivité : ces sources sont classées dans la catégorie des sources indéterminées, parce que leur composition chimique ne permet pas de prévoir qu'elles puissent avoir une action sur l'organisme : et l'on peut se demander si l'action spéciale attribuée à ces eaux n'est pas due à leur radioactivité. Enfin la perte d'activité avec le temps est en accord avec l'affirmation souvent faite que certaines eaux minérales perdent avec le temps leurs propriétés.

— Sur le point de fusion de l'or. Note de M. Daniel Berthelot.

— Sur la fixité des raies solaires Note de M. Maurice Hamy.

Constatation d'une radioactivité induite sur tous les corps par l'émanation des fils métalliques incandescents. Note de M. Th. Tommasina.

La radioactivité d'un fil métallique quelconque chauffé au rouge par le courant diminue immédiatement, selon une courbe asymptotique, mais il suffit de frotter légèrement le fil entre deux doigts, ou de le laisser en repos pendant quelque temps pour qu'il manifeste de nouveau sa radioactivité maxima. Lorsque la radioactivité du fil est devenue très faible, si l'on interrompt le courant on constate que le fil reste longtemps radioactif ; si on le frotte, il perd presque complètement cette propriété, qui disparaît d'ailleurs d'elle même, après un temps qui varie selon la nature du fil et selon la durée et l'intensité du courant utilisé précédemment.

— Action des anesthésiques sur les sources de rayons N. Note de M. Jean Becquerel.

L'expérience démontre que diverses sources de rayons N (sulfure de calcium, sable insolé) ont leur émission suspendue par l'action des anesthésiques.

— Quelques points techniques pour l'examen des organes au moyen des rayons N. Premiers résultats relatifs à l'étude du cerveau. Note de M. André Broca

— Sur le mode de propagation des oscillations nerveuses. Note de M. Augustin Charpentier

Il résulte de cette note que dans des filets nerveux très minces qui constituent les cylindres-axes d'un nerf, l'oscillation se produit et se propage longitudinalement d'une manière analogue (toute réserve faite sur la nature du phénomène) à ce qui se passe dans une corde métallique que l'on soumet à une friction longitudinale ailleurs qu'à ses extrémités.

— Osmose électrique dans l'alcool méthylique. Note de M. A. Baudouin.

Comme dans l'eau, l'action des ions polyvalents est la suivante : Un ion polyvalent positif : I. A peu ou pas d'action sur la charge d'une paroi chargée positivement ; II. Diminue et dans certains cas renverse la charge d'une paroi chargée négativement.

Un ion polyvalent négatif : I. A peu ou pas d'influence sur la charge d'une paroi chargée négativement ; II. Diminue et dans certains cas renverse la charge d'une paroi chargée positivement.

— Sur la préparation de la samarine et le poids atomique du samarium. Note de MM. Urbain et Lacombe.

La méthode indiquée dans des communications précédentes (*C. R.*, t. CXXXVII, **1903**, p. 792, t. CXXXVIII, **1904**, p. 84) a permis de séparer à quelques centièmes près d'un mélange de terres rares l'oxyde de samarium pur et l'on a pu ainsi déterminer le poids atomique du samarium qui ne peut différer sensiblement de 150,34.

— Formation de l'hydrogène silicié par synthèse directe à partir des éléments. Note de M. Vigouroux.

Réclamation de priorité au sujet de la note de M. Dufour sur la formation directe de l'hydrogène silicié SiH^4 par synthèse directe à partir des éléments.

— Volatilisation apparente du silicium dans l'hydrogène. Note de M. A. Dufour.

Dans les tubes de Geissler à hydrogène arsénié, l'arsenic déposé par la décharge se déplace par distillation pure et simple des endroits chauds vers l'endroit le plus froid quand on fait fonctionner ces tubes avec des bobines d'induction.

Dans les tubes à hydrogène silicié, le déplacement du silicium, dans les mêmes conditions, s'explique par la formation d'hydrogène silicié dans les parties chaudes du tube et de sa décomposition à l'espace obscur de Faraday. La volatilisation du silicium y est donc seulement apparente.

— Sur une propriété des alliages aluminium-étain. Note de M. Pécheux.

En plongeant dans l'eau distillée froide (à 13° C) une baguette d'aluminium-étain dont on vient de limer la surface pour lui donner plus de poli, cette baguette ayant été coulée, auparavant, dans une lingotière en sable gras d'étuve, on obtient un dégagement de gaz autour de la partie limée de la baguette. Si on remplace l'eau par une solution de sulfate de cuivre, il se dégage des bulles d'oxygène, et le cuivre se dépose sur la baguette ; si cette dernière n'est pas limée, elle précipite le cuivre du sulfate, mais sans dégagement de gaz. Le sulfate de zinc se comporte comme le sulfate de cuivre.

— Différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse. Note de MM. André Kling et Marcel Viard.

Il suffit de chauffer les différents alcools dans la vapeur d'anthracène et déterminer la densité de vapeur pour savoir si un alcool est primaire, secondaire ou tertiaire. Suivant que la densité sera normale ou de moitié, on pourra conclure que l'alcool est primaire, secondaire ou tertiaire, de plus, les alcools tertiaires se dédoublent déjà à la température d'ébullition de la naphtaline, ce qui permettra de les différencier des alcools secondaires qui sont stables à cette température. Cetts méthode est applicable jusqu'aux termes en C^7 pour les alcools primaires, en C^9 pour les alcools secondaires et C^{12} pour les alcools tertiaires.

— Sur la formation des chloranilines. Note de M. Eyring Bœdtker.

— En réduisant le nitrobenzène par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme une certaine quantité de chloranaline. Cette réaction est étrange dans un système où l'hydrogène se dégage en abondance. Elle a déjà été remarquée par W. Lœb et par Baumhauer.

— Sur le pouvoir saponifiant de la graine de ricin. Note de M. Maurice Nicloux.

La substance active douée de propriétés lipolytiques contenues dans la semence du ricin est le cytoplasma, à l'exclusion de tous les autres éléments de la graine. Le cytoplasma jouit-il de propriétés spécifiques ou contient-il un ferment soluble ou diastase ?

— Sur la structure du cœur chez les céphalopodes. Note de M. Marceau.

— Résistances de certaines graines à l'action de l'alcool absolu. Note de M. Paul Becquerel.

— M. Spyros Athanasopoulos adresse une note relative à la découverte d'un sérum antirabique et à l'immunité de l'organisme dans la rage.

Séance du 16 mai. — M. le Président annonce la mort de M. Sarrau, de M. Marey et de Williamson, correspondant pour la Section de chimie. Le *Moniteur* a dans son précédent numéro, annoncé leur décès. M. le Ministre de l'Instruction publique adresse une ampliation du Décret, par lequel M. le Président de la République approuve la nomination de M. Barrois en remplacement de M. Fouqué, membre de la Section de Minéralogie, décédé.

— Pouvoir refroidissant d'un courant fluide faiblement conducteur, sur un corps limité en tous sens. Note de M. Boussinesq.

— Sur l'électrolyse du chlorure de calcium. Note de M. Moissan.

L'auteur cherche, dans cette note, à répondre à la réclamation de priorité de M. Bullier au sujet d'un nouveau mode de préparation du carbure de calcium. Sa défense est bien faible et cela se comprend, le cas de M. Moissan n'est guère défendable et puis, il répond à côté du sujet. Il ne s'agit pas de savoir, ce qui du reste est à vérifier, s'il opère avec un bain liquide facilement électrolysable, et s'il se produit plus de calcium que de carbure. Le point essentiel de la question est celui-ci. M. Bullier a-t-il, oui ou non, préparé par électrolyse du carbure de calcium, en présence de charbon ? Le procédé indiqué a-t-il, oui ou non, donné à l'auteur des résultats peu satisfaisants, qui n'ont pas répondu à son attente ? Or, les faits démontrent qu'il y a bientôt dix ans, M. Bullier a fait des recherches nombreuses sur ce sujet, recherches qui ont fait l'objet de plusieurs brevets. M. Moissan vient aujourd'hui nous répéter ce qu'avait déjà dit M. Bullier, il ne nous apprend donc rien de nouveau.

Nous comprenons, qu'après ce qui lui est arrivé au sujet de la préparation au four électrique du carbure de calcium, la situation de M. Moissan soit délicate et qu'il cherche à en sortir par un faux-fuyant quelconque ; mais il ne pourra empêcher qu'on ne constate, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer bien souvent que ses découvertes appartiennent toujours à un autre.

— Effet des petites oscillations de la température sur un système affecté d'hystérésis et de viscosité. Note de M. P. Duhem.

Les petites oscillations de l'action extérieure et de la température n'ont aucune influence appréciable sur les transformations d'un système lorsque le coefficient de viscosité de ce système est grand par rapport aux amplitudes de ces oscillations.

Commissions des prix pour 1904 :

Prix Jérôme Ponti, Trémont, Gegner, Lannelongue. — MM. Mascart, Troost, Darboux, Berthelot, Maurice Lévy, Bornet.

Prix Wilde. — MM. Maurice Lévy, de Lapparent, Mascart, Berthelot, Darboux, Troost, Lœwy.

Prix Houllevigue. — MM. Mascart, Berthelot, Darboux, Troost, Poincaré, Maurice Lévy, Emile Picard.

Prix Saintour. — MM. Berthelot, Mascart, Darboux, Troost, Poincaré, Moissan, Gaudry.

Prix Montyon (Statistique). — MM. Haton de la Goupillière, Laussedat, de Freycinet, Alfred Picard, Brouardel, Rouché, Carnot.

Prix J. J. Berger.— MM. Alfred Picard, Berthelot, Brouardel, Maurice Lévy, Darboux, Mascart, Troost.

La liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique pour une place d'Astronome titulaire vacante à l'Observatoire comprend :

En première ligne, M. Hamy ; en seconde ligne, M. Renan.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente une brochure ayant pour titre : « Instruction sur les Paratonnerres adoptée par l'Académie des sciences », Instructions ou Rapports de 1784-1823-1854-1867 et 1903.

— Recherches relatives à la résistance de l'air au moyen d'un nouvel appareil appelé *Balance dynamométrique*. Note de M. Ch. RENARD.

— Sur le rôle des Rayons N dans les changements de visibilité des surfaces faiblement éclairées. Note de M. J. BECQUEREL.

— Explication des colorations diverses que présente un même tube à gaz raréfié. Note de M. H. PELLAT. La différence de coloration de la gaine cathodique et de la colonne anodique résulte de la différence de vitesse des chocs des ions à la cathode et à l'anode.

— Sur l'état microscopique des pôles et les spectres des décharges. Note de M. EGINITIS.

— Sur la densité des solutions salines aqueuses considérées comme propriété additive des ions et sur l'existence de quelques ions hydratés. Note de M. VAILLANT.

Soient à t°, s° la densité de l'eau, s celle d'une solution aqueuse contenant par litre n. équivalents gramme d'un corps d'équivalent E. Soient K le nombre d'équivalents d'eau fixés sur chaque équivalent du corps dissous, φ le volume par équivalent gramme de l'hydrate en solution, N le nombre d'équivalents d'eau par litre de solution. On a :

$$\frac{E + K \times 9}{s^{\circ}} - \varphi = \frac{1000\left(\frac{s}{s^{\circ}} - 1\right)}{n} = A,$$

K. φ et A sont des fonctions de t et de n. Toutefois, l'expérience montre qu'en ce qui concerne les solutions aqueuses des électrolytes, A varie relativement peu $\left(\frac{1}{10}\text{ de sa valeur environ}\right)$ dans les limites où la densité de ces solutions est connue. Or, il semble résulter de cette note que : 1°) Dans la formation d'un électrolyte, l'union des deux ions se fait sans contraction appréciable ; 2°) En général les ions sont anhydres (K = 0). Les ions plurivalents ont un volume E — A très petit et une densité $\frac{E}{E - A}$ très grande; les anions monovalents ont une densité voisine de 5, les cathions monovalents une densité voisine de 2. Toutefois H. Li et Am font exception et ont une densité inférieure à l'unité, environ $\frac{1}{11}$ pour le premier, $\frac{2}{3}$ pour Li et Am ; 3°) Pour certains anions OH, F $S\frac{1}{2}$ $(CO^3)\frac{1}{2}$, E — A est manifestement négatif. Comme l'hypothèse d'un volume négatif ne peut être admise, on est conduit à supposer pour ces ions particuliers $K \neq 0$.

— Nouvelle méthode pour la détermination exacte du poids moléculaire des gaz permanents : poids atomiques de l'hydrogène, du carbone et de l'azote. Note de Ph. A. GUYE.

Pour la détermination des poids moléculaires déduits des densités gazeuses, on a la formule :

$$M = \frac{L}{1000} \frac{R + mT_c}{(1 + a)(1 - b)},$$

qui peut être remplacée avec une exactitude suffisante par :

$$M = \frac{L}{1000} \frac{R + mT_c}{1 + a - b},$$

M est le poids moléculaire cherché ; L le poids en grammes d'un litre normal de gaz (à 0° sous 1 atmosphère, au niveau de la mer, latitude de 45°). Les éléments a et b se déduisent des valeurs T_c et p_c. R = 22410,4 et m = 0,08473 ou 0,085. Au moyen de cette formule on a trouvé pour le poids atomique, H, O, Az et C les nombres suivants :

$$\begin{aligned} H &= 1{,}00765 \\ O &= 16{,}00 \text{ (base du système)} \\ Az &= 14{,}004 \\ C &= 12{,}003 \end{aligned}$$

— Sur la préparation et les propriétés de l'acide hypophosphoreux. Note de M. MARIE.

Pour préparer cet acide, on peut décomposer l'hypophosphate de baryum ou de sodium, par une quantité exacte d'acide sulfurique, on concentre et achève de concentrer dans le vide à la température de 80° à 90° C. Par refroidissement, par ébullition, l'acide cristallise et fond à 12-15° C. Cependant après plusieurs cristallisations et dessiccations sur l'acide phosphorique dans le vide, le point de fusion est monté à 26°5'. — La décomposition de l'acide hypophosphoreux par la chaleur a lieu en deux phases :

$$2\,PO^2H^3 = PO^4H^3 + PH^3.$$

— Sur un tartrate chromeux cristallisé. Note de M. BAUGÉ.

L'acide tartrique forme avec le protoxyde de chrome, un composé anhydre cristallisé, de couleur bleue et auquel l'analyse assigne la formule $C^4H^6CrO^6$.

— Colorants du triphénylméthane, solides aux alcalis. Note de M. Ch. LAUTH.

On obtient des matières colorantes bleues solides aux alcalis en substituant différents groupes à l'hydrogène de l'amide dans les leucobases du triphénylméthane, telles que celles obtenues par action de l'essence d'amandes amères métanitrée sur la diméthyl ou diéthylaniline. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus au moyen de dérivés provenant du chlorure d'acétyle ou de l'anhydride acétique et du chlorure de l'acide benzènesulfonique $C^6H^5SO^2Cl$. Les matières colorantes ainsi préparées sont bleues analogues au bleu patenté.

— Préparation des éthers α-β-dicétoniques. Note de MM. Bouveault et Wahl

En appliquant à l'éther acétylacétique, la réaction indiquée dans une note antérieure (*C. R.*, t. CXXXVII, p. 196), on obtient un dicétobutyrate d'éthyle. $CH^3CO - CO - COOC^2H^5$, qui est un liquide jaune orangé bouillant à 70° sous 13 millimètres. MM. Sachs et Woff ont obtenu, en condensant la nitrosodiméthylaniline avec l'éther acétylacétique et saponifiant, un corps qu'ils ont considéré comme le glyoxylate d'éthyle, et qui paraît identique avec l'hydrate du dicétobutyrate d'éthyle, bien que l'hydrate de ce dernier fonde à 120°, tandis que celui du premier fond à 88°.

— Action du PCl^3 sur quelques amines primaires cycliques à l'ébullition ; réduction du PCl^3 avec formation de phosphore. Note de M. Lemoult.

PCl^3 réagissant sur les amines cycliques R AzH^2, à l'ébullition de ces derniers, donne à côté du composé orange, qui a déjà été signalé, les mêmes produits que PCl^5, sans dégagement gazeux avec formation de phosphore blanc.

— Sur les nouveaux polymères de la formaldéhyde. Note de MM. A. Seyewetz et Gibello.

En chauffant à l'ébullition 100 grammes de trioxyméthylène avec 75 grammes d'eau, on obtient d'abord un polymère fusible à 123°, puis trois autres polymères fondant l'un à 96°-97°, l'autre à 69 et le troisième à 92-93°.

— Action de la paraformaldéhyde sur les sesquiterpènes. Note de M. Genvresse.

Le caryophyllène, le clovène et le cadinène se combinent molécule à molécule avec l'aldéhyde formique.

La combinaison avec le caryophyllène bout à 185° C. sous 15 millimètres de pression. $D_0 = 0{,}9969$, $\alpha_D = + 20°33'$ en solution chloroformique à 11,7 % a + 18°, indice de réfraction = 1,490.

Celle avec le clovène bout à 170° sous 12 millimètres, indice de réfraction = 1,5105, $D_0 = 1{,}001$, pouvoir rotatoire $\alpha_D = - 7°12'$ en solution chloroformique à 6,03 % à + 20° C.

Combinaison avec le cadinène. Ebullition 180° sous 15 millimètres de pression, $D_0 = 0{,}99°$, indice de réfraction = 1,521 ; $\alpha_D = 17°{,}54$ en solution chloroformique à 7,6 % à 20° C.

— Recherches sur le mécanisme de la circulation des composés odorants chez la plante. Note de M. Eug. Charabot et Laloue.

On est conduit à admettre qu'une partie des composés odorants se transporte de la feuille vers la tige, c'est-à-dire du point où ces composés se forment le plus activement vers un point où leur solubilité devient moindre.

— Action de la chaleur et de l'acidité sur l'amylase. Note de M. Petit.

Une solution de malt dans l'eau alcalinisée par la soude fournit un liquide filtré à réaction faiblement alcaline, et dont l'activité saccharifiante et liquéfiante peut être augmentée par l'addition de très faibles doses d'acide lactique par exemple. Si l'on ajoute l'acide avec précaution, on voit se former à partir d'une certaine dose un précipité, puis à partir d'une autre acidité le précipité se redissout. Le précipité obtenu, au cours de ce traitement, étant recueilli, lavé avec de l'eau légèrement acidulée, est séché dans le vide ; il brunit fortement, et une fois sec ne se redissout plus qu'en partie, soit dans les alcalis, soit dans les acides étendus. Il semble que l'amylase donne avec l'acide lactique une combinaison d'où elle peut être déplacée par la soude. Si l'on chauffe 10 minutes au bain-marie bouillant 20 centimètres cubes d'une infusion avec l'eau alcalinisée, on constate qu'aucun louche ne se produit ; à mesure que l'acidité angmente, le louche se prononce, quand l'acidité devient assez forte, une coagulation a lieu, comme avec l'infusion dans l'eau pure.

— Organisation et morphologie des Æthéries. Note de M. Anthony.

— Observations sur les gymnoascées et les aspergillacées. Note de M. A. P. Dangeard.

— Quelques remarques sur les cryptogames anciennes et les sols fossiles de végétation. Note de M. Renault.

Il semble résulter des faits consignés dans cette note que les cryptogames peuvent avoir eu plusieurs points de contact avec les phanérogames : les *colpoxylon* rappelant les cycadées et les fougères ; les arthropitus faisant songer aux équisétacées et aux conifères, enfin les graines de gnétopsis à celles des gnétacées.

— Etude de la moelle épinière au moyen des rayons N. Note de M. André Broca et A. Zimmern.

— Sur la présence de noyaux géminés dans les cellules de divers tissus chez le cobaye. Note de M. Maurice Pacaut.

— De la lumière, de l'aliment et de la chlorophylle comme facteurs modificateurs du développement des amphibiens. Note de M. Georges Bohn.

— Sur un mode d'épuration bactérienne des eaux de source et de rivière au moyen des sables fins. Note de MM. P. Miquel et H. Mouchet.

— M. Marceau adresse une note « sur la structure des muscles abducteurs des Lamellibranches ».

— M. Ch. Seuffert adresse un mémoire ayant pour titre : « De la possibilité d'un auto-moteur magnétique ou tourniquet magnétique. »

Séance du 24 mai. — Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations. Note de M. Berthelot. L'auteur a constaté que le prix Nobel n'a pas d'odeur.

— Sur le γ-diphénylanthracène et le dihydrure de γ-diphénylanthracène symétriques. Note de MM. A. Haller et A. Guyot.

Dans une communication précédente (*C. R.*, t. XXXVIII, p. 327) il a été indiqué comment on pouvait préparer le dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé γ-diphénylé symétrique. Dans cette préparation il se forme du phényloxanthranol dont la présence diminue le rendement. Pour éviter ces inconvénients on peut remplacer le phényloxanthranol par son éther méthylique. Dans ces conditions on obtient avec un rendement presque théorique l'éther monométhylique du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé γ-diphénylé symétrique. Ce composé fond à 274° (non corr.). L'éther dichlorhydrique s'obtient en traitant par l'alcool chlorhydrique une solution du diol dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Cet éther fond à 178°. C'est un chlorurant énergique qui réagit vivement sur les amines et les phénols et dans presque toutes ces réactions on a pu isoler le γ-diphénylanthracène symétrique que l'on prépare facilement en traitant une solution acétique et bouillante du diol par le zinc en poudre ou par de l'iodure de potassium. Dans ce dernier cas il y a mise en liberté d'iode. Le γ-diphénylanthracène symétrique fond à 240° (non corr.). Par l'action prolongée de l'amalgame de sodium sur le carbure précédent on obtient le dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique ; il fond à environ 218°, mais cette détermination ne peut être très précise car le carbure perd de l'hydrogène quand on le chauffe à une température élevée.

— Sur quelques faits nouveaux observés au moyen d'un écran phosphorescent. Note de M. Bichat.

Des gaz ont été, sans prendre de précautions spéciales pour leur dessiccation, renfermés dans des tubes scellés à la lampe, puis approchés d'un écran phosphorescent. Tenus à la main, les écrans produisaient un effet plus ou moins énergique sur l'écran, mais placés sur un support en bois et l'écran étant mis sur un autre support on a remarqué des oscillations dans l'éclat du sulfure qui augmentait, puis diminuait et ainsi de suite. Ce phénomène ne se manifeste pas seulement avec les gaz, il est beaucoup plus général, on peut dire qu'il se produit avec la plupart des corps solides liquides ou gazeux.

— Hydrogénation directe des homologues de l'aniline. Note de MM. Sabatier et Senderens.

Les homologues de l'aniline telles que l'éthyl, la diéthyl et la diméthylaniline sont facilement hydrogénées par l'hydrogène en présence du nickel réduit. On obtient aussi la cyclohexyléthylamine qui bout à 164° (corr.) $D^0_0 = 0{,}868$, la cyclohexyldiéthylamine bouillant à 193° (corr.), $d^0_0 = 0{,}872$, la cyclohexyldiméthylaniline qui bout à 165° (corr.), $D^0_0 = 0{,}876$.

L'hydrogénation de la méthylaniline est plus pénible et donne la cyclohexylméthylaniline bouillant vers 145°.

La métatoluidine réagit difficilement, cependant on a pu obtenir à 200° l'hexahydrométatoluidine qui bout à 150° C. et deux autres amines bouillant à 145°175° sous 20 millimètres qui sont sans doute la diméthocyclohexylamine et la méthocyclohexylaniline.

— Détonation sous l'eau des substances explosives. Mémoire de M. Jacob.

— Sur l'énergie en jeu dans les actions dites *statisques*, sa relation avec la quantité de mouvement et sa différenciation du travail. Note de M. Ernest Solvay.

— Résistance de l'air. Comparaison des résistances directes de diverses carènes aériennes. Résultats numériques. Note de M. Renard.

— Sur un instrument destiné à faciliter l'emploi du tour à fileter. Note de M. Mœhlenbruck.

— Sur l'ionisation thermique des vapeurs salines. Note de M. G. Moreau.

Il résulte de cette note que : 1° pour une solution de concentration fixe, d'un sel A, le courant i, d'abord proportionnel au voltage du condensateur, tend vers une valeur limite I quand celui-ci croît ; 2° pour un même sel, le courant I est proportionnel à la concentration de la solution si celle-ci est très diluée (1 gramme pour 1000), varie ensuite plus lentement et tend vers une valeur limite J, d'autant plus vite atteinte que la vapeur est moins conductrice ; 3° de tous les sels étudiés, ceux de potassium sont beaucoup plus conducteurs que les autres et leur conductibilité limite I dépend du radical acide. Les sels KI, KCl, KBr, $KAzO^3$ sont trois à quatre fois plus conducteurs que les autres sels de potassium. La loi de Faraday n'est pas vérifiée; 4° pour un même sel A la conductibilité n'apparaît que si le tube de porcelaine est incandescent et croit rapidement avec la température.

Dans toutes ces expériences la vapeur est ionnée.

— Etude cryoscopique des dissolutions dans le sulfure d'antimoine. Note de MM. Guinchant et Chrétien.

En appliquant la cryoscopie à haute température à une dissolution d'antimoine dans le sulfure du même métal, on trouve pour poids atomique de l'antimoine le nombre 113, voisin du nombre 120 qui est le poids atomique adopté. Mais cette détermination suppose que le corps dissous est de l'antimoine. En admettant que la réaction $Sb + Sb^2 S^3 = Sb^3 S^3$ ait eu lieu, on trouve $\left(\frac{C}{P}\right)_0 = 1{,}8$ et $M = 436$. Ce nombre correspond cryoscopiquement au poids moléculaire $Sb^3 S^3 = 456$. La cryoscopie ne permet donc pas une conclusion formelle.

— Dosage de la formaldéhyde atmosphérique. Note de M. Henriet.

La formaldéhyde a été dosée à l'état d'acide carbonique, pour cela on fait passer l'air filtré sur de l'oxyde jaune de mercure chauffé à 250°.

— Procédé de caractérisation des acides gras par M. René Locquin.

Ce procédé consiste à transformer les acides gras en éthers de l'acétol $CH^3 - CO - CH^2OH$ qui donnent des semicarbazones faciles à purifier et cristallisant très nettement.

— Transformation des azoïques à fonction alcool orthosubstituée en dérivés indazyliques. Note de M. P. Freundler.

La présence dans le second noyau d'un groupement CO^2H ou CH^2OH orthosubstitué, facilite la transformation des azoïques-alcools en dérivés indazyliques au point de rendre ceux-ci absolument instables.

— Limite de copulation du diazobenzène et du phénol. Note de M. Léon Vignon.

Par action directe de 1 molécule de chlorure de diazobenzène sur 1 molécule de phénol on obtient du paraoxyazobenzène ; 2 molécules chlorure de diazobenzène forment avec 1 molécule de phénol du phénolbidiazobenzène en quantité sensiblement théorique. La formation de ce corps représente la limite de copulation ; le phénoltridiazobenzène n'a pu être obtenu dans aucun cas.

— Modification de la radiation des centres nerveux sous l'action des anesthésiques. Note de MM. J. Becquerel et André Broca.

— Sur une preuve physique de l'adaptation entre les agents naturels et leurs organes percepteurs. Note de M. Augustin Charpentier.

Des expériences faites sur le centre nerveux de l'olfaction et de la vision on peut tirer plusieurs conclusions intéressantes : la première, c'est que les centres nerveux sensoriels sont *spécifiquement différents* les uns des autres sous certains rapports, puisqu'ils ne réagissent pas physiquement de la même façon dans des circonstances semblables ; la seconde, c'est qu'il y a une certaine adaptation, non seulement entre les agents physiques et les agents sensoriels destinés à les recevoir, mais entre *ces agents et les centres nerveux* qui les perçoivent après réception de l'organe sensoriel ; la troisième, et peut-être la plus importante, *c'est qu'il y a certaines propriétés communes, impliquant quelque analogie de nature, entre les excitants sensoriels et les organes nerveux périphériques ou centraux affectés à leur perception*, puisqu'ils font preuve, par suite, de cette sorte de résonnance spécifique, de propriétés émissives analogues.

— Action des rayons N sur des phénomènes biologiques. Note de MM. Lambert et Ed. Meyer.

— Sur des cas d'expulsion rapide de calculs par la d'Arsonvalisation. Note de M. A. Moutier.

— De la stérilisation du liège. Note de M. F. Bordas.

L'auteur propose de soumettre le liège à une température de 120° pendant 10 minutes, ensuite de faire le vide, puis de faire pénétrer de la vapeur d'eau et chauffer pendant 10 minutes à 130° (cette méthode doit certainement durcir le liège.)

— Etude de l'action lipolytique du cytoplasma de la graine de ricin. Note de M. Nicloux.

L'action de la température, la constance d'action du cytoplasma, l'action des produits de la réaction, la proportionnalité entre la quantité de cytoplasma et la quantité d'huile saponifiée, la loi qui exprime la vitesse de saponification montrent qu'il y a parallélisme complet entre le cytoplasma et les diastases (invertine, émulsine, amylose, trypsine, maltose.)

— Sur les propriétés hydrolysantes de la graine de ricin. Note de MM. Urbain et Saugon.

Il résulte de cette note que : 1° la graine de ricin, à l'état de repos, saccharifie l'amidon ; 2° elle intervertit le saccharose ; 3° les deux propriétés appartiennent au cytoplasma.

— Sur les modifications des constantes ergographiques dans diverses conditions expérimentales (alcool, sucre, anémie du bras, caféine, main droite et main gauche.) Note de Mlle Ioteyko.

Séance du 30 mai. — Effets chimiques de la lumière : action de l'acide chlorhydrique sur le platine et sur l'or. Note de M. Berthelot. Les ouvrages de Berzélius, Thénard, Dumas avaient déjà signalé le fait.

Le platine et l'or sont attaqués par l'acide chlorhydrique en présence de la lumière.

— Etude de la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique. Note de MM. Moissan et Siemens.

Le silicium est beaucoup plus soluble dans l'argent que dans le plomb et le zinc. Mais le silicium cristallisé, qui se rencontre dans ce métal solidifié, renferme une certaine quantité d'une variété de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique.

— Sur la formation dans la nature des minerais de vanadium. Note de M. A. Ditte.

On peut comprendre sans difficulté comment la formation des minerais vanadifières a pu avoir lieu, ceux à base de plomb, en particulier, qui sont les plus importants, en considérant l'action des eaux naturelles qui, circulant froides ou chaudes, sous une pression plus ou moins grande, dans les profondeurs, y prennent du vanadium en agissant sur les diverses roches de l'écorce terrestre qu'elles désagrègent et déchargent d'acide vanadique ou de vanadates plus ou moins solubles dans l'eau. Les eaux vanadifères sont ensuite amenées en contact avec les principaux minerais (galène, anglésite, cérusite) de plomb, que l'on rencontre dans la nature et les ont transformés partiellement en vanadate de plomb qui constitue les différents minerais dans lesquels le vanadium primitivement disséminé dans les roches est venu se concentrer.

— Sur l'emploi d'images stéréoscopiques dans la construction du plan topographique. Note de M. A. Laussedat.

— Effets des petites oscillations des conditions extérieures sur un système dépendant de deux variables. Note de M. Duhem.

— Sur un phénomène analogue à la phosphorescence produit par les rayons N. Note de M. E. Bichat.

Lorsqu'on soumet, par exemple, à l'action des rayons N émis par une lampe Nernst, une lame de cuivre de 1 millimètre d'épaisseur environ, si l'on observe alors, au moyen d'un écran à sulfure de calcium phosphorescent, la face de la lame qui a été tournée du côté de la lampe, on constate qu'elle émet des rayons N qui traversent l'aluminium, cette émission peut se prolonger pendant longtemps, l'autre face de la lame n'en émet pas. Si, pendant qu'on observe l'écran phosphorescent, on vient à chauffer très légèrement la lame de cuivre, l'éclat du sulfure augmente beaucoup ; mais cette augmentation ne dure qu'un instant ; on voit bientôt cet éclat diminuer et l'on constate la disparition de rayons N. Ce phénomène est tout à fait analogue à celui que l'on constate lorsqu'on chauffe les substances phosphorescentes ordinaires.

— Observations magnétiques à Tananarive, par le P. Colin.

— Synthèse d'une série d'alcools tertiaires issus du cyclohexanol. Note de MM. Paul Sabatier et Alph. Mailhe.

En appliquant à la cyclohexanone la méthode de M. Grignard, on obtient des alcools tertiaires de formule générale.

$$CH^2 \langle \begin{matrix} CH^2 - CH^2 \\ CH^2 - CH^2 \end{matrix} \rangle COH - R.$$

Ces alcools n'ont qu'une stabilité très médiocre et tendent à se décomposer en eau et carbure éthyléniques correspondants. Voici quelques-uns de ces alcools.

Méthylcyclohexanol identique a celui préparé par MM. Markownikoff et Tscherdynzew

	Ebullition sous 760 millimètres	D_0^o	Fusion
Ethylcyclohexanol	166°	—	33°
Propylcyclohexanol	180°	0,945	—
	sous 20 millimètres		
Isobutylcyclohexanol	102°	—	—
Isoamylcyclohexanol	115°	0,917	—
Phénylcyclohexanol	153°	—	61°
Paracrésylcyclohexanol	151°	0,995	0°
Benzylcyclohexanol	160°	—	33°
Cyclohexylcyclohexanol	148°	—	51°
Carbures issus du	sous 760 millimètres		
Méthylcyclohexanol	108°	0,827	—
Ethylhexanol	134°	—	—
Propylcyclohexanol	154°	—	—
Isoamylcyclohexanol	194°	0,856	—
	sous 20 millimètres		
Phénylcyclohexanol	133°	1,004	—
Paracrésylcyclohexanol	142°	0,981	—
Benzylcyclohexanol	138°	0,983	—
Cyclohexylcyclohexanol	124°	0,923	—

Commissions chargées de présenter une question sur chacun des prix suivants.

Grand prix de sciences mathématiques (prix du budget) pour 1906, MM. Poincaré, Emile Picard, Appell, Jordan, Darboux, Poinlevé, Humbert.

Prix Bordin (sciences mahtématiques) pour l'année 1906. Les mêmes.

Prix Gay (géographie physique) pour l'année 1906, MM. Grandidier, Bouquet de la Grye, de Lapparent, Hatt, Guyon, Bassot, Bertin.

Prix Vaillant (prix général) pour l'année 1906, MM. Berthelot, Gaudry, Mascart, Darboux, Troost, Poincaré, Moissan.

— *Les Missions hydrographiques des côtes de France de* 1901 *à* 1901. Mémoire de M. Laporte.

— M. Henri Micheels adresse une réclamation de priorité à propos d'une note de M. C. L. Gatin, du 29 février 1904, *sur les phénomènes morphologiques de la germination et sur la structure de la plantule chez les Palmiers.*

Cette réclamation est accompagnée d'une brochure de M. Micheels, intitulée *Recherches sur les jeunes Palmiers* qui a été publié en 1889 par l'Académie royale de Belgique dans le tome LI du *Recueil de ses Mémoires couronnés* et *Mémoires des savants étrangers.*

— M. Stodolkiewitz soumet au jugement de l'Académie un mémoire ayant pour titre : *Eléments de calculs exponentiels et de calculs inverses.*

— M. Yves Delage présente à l'Académie deux ouvrages ayant pour titres :

1° *Traité de zoologie concrète*, par MM. Yves Delage et Edgard Hérouard, *Leçons professées à la Sorbonne*, tome III ; *Les Echinodermes*, avec 53 planches en couleur et 565 figures dans le texte ;

2° *L'année biologique*, comptes rendus annuels des travaux de biologie générale, publiée sous la direction de M. Yves Delage, 7e année, 1902.

— Sur les fondements d'une théorie systématique des fonctions sphériques. Note de M. Niels Nielsen.

— Sur le rendement du joint universel. Note de M. Lecornu.

— Sur l'émission simultanée des rayons N et N_1. Note de M. Jean Becquerel.

Les rayons issus de la compression d'un corps (rayons N) jouissent de la propriété d'augmenter la sensibilité de la vision et produisent, sur une surface susceptible de les emmagasiner, le même effet, au point de vue du rayonnement, qu'une compression normale à la surface.

Les rayons issus de l'étirement d'un corps (rayons N_1) jouissent de la propriété de diminuer la sensibilité de la vision et produisent, sur une surface susceptible de les emmagasiner, le même effet qu'un étirement normal à cette surface.

— Action des anesthésiques sur les sources de rayons N_1. Note de M. Julien Meyer.

Une source de rayons N soumise à l'action de vapeurs de chloroforme ou d'éther cesse d'émettre de tels rayons, d'après M. Jean Becquerel. Or, l'éther et le chloroforme émettent des rayons N_1, cette émission de rayons N_1 produit, sur un écran de sulfure, un effet de même sens que celui que provoque la disparition des rayons N_1, peut masquer, dans une certaine mesure, son effet anesthésique. Il y a toutefois un cas où cette émission, propre à la vapeur, ne peut gêner en rien l'observation de son effet anesthésique. C'est celui où la source que l'on soumet à son action est une source de rayons N_1 et non de rayons N.

— Sur une nouvelle méthode d'obtention de photographies en couleurs. Note de MM. Auguste et Louis Lumière.

Cette nouvelle méthode est basée sur l'emploi de particules colorées déposées en couche unique sur

une lame de verre, puis recouvertes d'un vernis convenable et enfin d'une couche d'émulsion sensible On expose, par le dos, la plaque ainsi préparée, on développe et l'on inverse l'image qui présente alors par transparence, les couleurs de l'original photographié.

— Sur un nouveau régulateur du vide dans les ampoules de Crookes. Note de M. Krouchkoll.

— Aldéhydes acétyléniques. Nouvelle méthode de préparation ; action de l'hydroxylamine. Note de MM. Ch. Moureu et R. Delange.

En faisant réagir l'orthoformiate d'éthyle sur les composés organomagnésiens des hydrocarbures acétyléniques on obtient des acétals acétyléniques $R - C \equiv C - CH (OC^2H^5)^2$. Les rendements sont voisins de 75 %.

Acétal hexylpropiolique. — Ebullition : 129° sous 12 millimètres ; $n_a = 1{,}441$ à 12° ; $D_0^{12} = 0{,}879$.

Acétal amylpropiolique. — Ebullition : 110° sous 11 millimètres ; $n_a = 1{,}438$ à 15° ; $D_0^{15} = 0{,}881$.

Acétal phénylpropiolique. — Ebullition : 144°-145° sous 14 millimètres ; $n_a = 1{,}521$ à 14° ; $D_0^{14} = 0{,}995$.

Ces acétals hydrolysés par l'acide sulfurique étendu donnent les aldéhydes correspondants avec un rendement de 70 %.

L'aldéhyde hexylpropiolique, non encore isolé, distille à 90°-92° sous 13 millimètres ; $D_0 = 0{,}909$.

Les oximes de ces aldéhydes n'ont pu être obtenues car elles se transforment immédiatement en isoxazol.

L'amylisoxazol bout à 87°-87°,5 sous 14 millimètres ; $D_0^0 = 0{,}954$.

L'hexylisoxazol distille à 103°-104°, sous 15 millimètres, $D_0^0 = 0{,}943$.

Le phénylisoxazol fond à 18°-22°, distille à 131° sous 17 millimètres et à 254°-256° (corrigé) sous la pression normale.

— Des différences de structure histologique et de sécrétion entre le rein antérieur et le rein postérieur chez les Elasmobranches mâles. Note de M. Borcea.

— Sur les fonctions respectives des deux parties des muscles adducteurs chez les Lamellibranches. Note de M. F. Marceau.

— Sur l'adaptation de la plante à l'intensité de la lumière. Note de M. Wiesner.

— Sur la perméabilité aux gaz de l'atmosphère, du tégument de certaines graines desséchées. Note de M. Paul Becquerel.

— Sur les variations spontanées du *Sterigmatocystis versicolor*. Note de M. Paul Vuillemin.

— Cas d'émission de rayons N après la mort. Note de M. Augustin Charpentier.

L'émission des rayons N par le système nerveux peut (dans certaines conditions) persister après la mort au moins apparente de l'organisme, et être augmentée par des excitations d'origine réflexe, lesquelles ne produisent rien de tel sur des corps inorganiques tels que du liège ou du papier buvard imbibé de la solution salée physiologique.

— La propriété lipolytique du cytoplasma de la graine de ricin n'est pas due à un ferment soluble. Note de M. Maurice Nicloux.

L'agent lipolytique (dont le protoplasma n'est vraisemblablement que le support) n'est pas un ferment soluble dans l'eau, il se différencie par là des lipases actuellement connues. L'eau enlève à l'agent saponifiant, et cela instantanément, son pouvoir hydrolysant dès qu'il n'est plus protégé par l'huile.

— Sur une albumine extraite des œufs de grenouilles. Note de M. Galimard.

On peut retirer des œufs de grenouille une albumine : la *ranovine*, dont le dédoublement donne naissance à des produits semblables à ceux obtenus par M. Hugounencq par hydrolyse de la clupéovine retirée des œufs de hareng (*C. R.*, 25 avril 1904). Cependant la proportion des différents produits obtenus n'est pas la même pour la ranovine et la clupéovine.

— Sur l'état de l'amidon dans le pain rassis. Note de M. E. Roux.

La production d'amylocellulose est-elle une des causes qui fait que le pain frais devient rassis ? Or, l'expérience démontre que si l'empois de farine rétrograde, le pain ne se comporte pas comme un empois de farine, on ne trouve dans le pain qu'une quantité négligeable d'amylocellulose.

— Action motrice du pneumogastrique sur la vésicule biliaire. Note de MM. Courtade et J.-F. Guyon.

— Sur la toxicité du chlorhydrate d'amyléine. Note de MM. Launoy et Billon.

Le chlorhydrate de l'α-diméthylamino-β benzoylpentanol possède un pouvoir anesthésique marqué ; le chlorhydrate d'amyléine (stovaïne) a une faible toxicité. L'intoxication stovaïnique se rapproche de l'intoxication cocaïnique. La toxicité du chlorhydra'e de cocaïne étant 1, celle du chlorhydrate d'amyléine sera $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$.

Contribution à l'étude de l'albuminosurie de Bence-Jones. Note de MM. Patein et Michel.

La matière albuminoïde qui a reçu le nom d'albumose de Bence-Jones n'est pas une albumose, et doit être rangée parmi les albumines. Dans le cas observé par MM. Patein et Michel, elle était constituée par de la globuline, elle peut être également de la sérine dans d'autres cas.

— Grandeur du besoin d'albumine dans le régime alimentaire humain. Note de MM. Labbé et Morchoisne.

— Sur dix cas d'hypertension artérielle traités par la d'Arsonvalisation. Note de M. A. Moutier.

— M. Stockhammer adresse un complément à son ouvrage sur la stéréoscopie.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 6 avril 1904.

Mordançage. Etude du mordançage en étain, fer et alumine sur soie. Au lieu de *Koloristische und textilchemische Untersuchung*, mettre : *Beiträge zur Kenntniss der Färbereiprozesse.* — L'étude de M. Heermann sera déposée à la bibliothèque.

Demi-enlevage sur tannate d'antimoine (pli cacheté n° 1309 du 21 décembre 1901, de M. Cam. Favre). M. Alb. Frey présente son rapport suivant :

L'emploi du sel de soude, recommandé par M. Favre comme demi-rongeant sur tannate d'antimoine teint en couleurs basiques, donne de bons résultats, surtout si les surfaces imprimées ne sont pas trop importantes.

J'ai essayé les différents colorants que M. Favre indique, et ils ont tous donné des rendements satisfaisants. J'ai eu l'occasion d'imprimer une certaine quantité de pièces avec ce demi-enlevage, et j'a été content de la régularité de cette fabrication.

M. Ch. Zundel a fait ouvrir, à la séance du mois de janvier 1904, un pli cacheté traitant de demi-rongeant sur tannate d'antimoine teint en couleurs basiques et obtenu par l'emploi de carbonate de soude et autres sels de soude, tels que borate, sulfite, etc. Comme ce pli est daté du 7 mai 1900, et que celui de M. Favre est du 21 décembre 1901, la priorité de cette fabrication revient donc à M. Ch. Zundel ; aussi, je viens vous prier, Messieurs, de déposer le pli de M. Favre aux archives et de publier le présent rapport au procès-verbal.

Le comité est d'accord avec les conclusions du rapporteur et le dépôt de ce pli aux archives est prononcé.

Demi-enlevage sur tannin au moyen des borate, sulfite, hyposulfite, carbonate de soude (pli cacheté, n° 1180 du 7 mai 1900, de M. Ch. Zundel). — Le rapport dont avait été chargé M. Alliston, conclut à l'impression au Bulletin du pli de M. Zundel suivi de ce même rapport. — Adopté.

Perfectionnements en impression. — M. Friedrich Muller mentionne, dans une lettre, différents perfectionnements de son invention et demande à concourir au prix. En même temps il demande à vendre ses procédés à la Société industrielle. Le comité charge le secrétaire de lui répondre que la Société industrielle n'achète pas de procédés et l'engage à s'adresser aux fabriques.

Noir d'aniline. — MM. Nœlting et Lehne font don à la Société industrielle de la 2e édition de leur ouvrage sur le *noir d'aniline.* — Le comité charge MM. Félix Binder et Henri Schmid de présenter un rapport sur cet ouvrage.

Rouge au tannin. — M. Julien Haas propose de fixer la rhodamine 6G au moyen du tannin-antimoine-titane. La laque ainsi obtenue serait aussi vive que le rouge d'alizarine et possèderait une très grande solidité. L'examen de cette question est renvoyé à M. Edmond Bourcart.

Synthèse des flavonols par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique. — Pli cacheté n° 1427 du 7 novembre 1903, par MM. Kostanecki et Lampe.

Synthèse de la fisétine. — Pli cacheté n° 1451 du 30 janvier 1904, par MM. Kostanecki, Lampe et Tambor. M. Nœlting, chargé de l'examen de ces deux plis, présente le rapport suivant :

M. Kostanecki, en commun avec ses élèves, parmi lesquels il y a à mentionner tout particulièrement M. Tambor, actuellement professeur extraordinaire à Berne, continue ses brillantes recherches sur les matières colorantes naturelles. Les deux plis cachetés qu'il a déposés, le premier avec M. Lampe, le second avec MM. Lampe et Tambor, font entrer cette étude dans une phase nouvelle. Jusqu'à présent, M. Kostanecki avait éclairci la constitution des colorants jaunes naturels, il avait établi qu'ils dérivent soit de la flavone :

O
— C —
— CH
CO

soit du flavonol :

O
— C —
— C — OH
CO

et il avait réalisé la synthèse de la flavone et de quelques-uns de ses dérivés naturels (lutéoline, chrysine, apigénine) ; il avait en outre préparé un grand nombre de flavones substituées qui n'ont pas été trouvées jusqu'à présent dans la nature, mais toutes ses tentatives pour obtenir le flavonol et ses dérivés (fisétine, quercétine, rhamnétine) avaient été infructueuses pendant longtemps Le succès vient maintenant couronner les efforts de cet infatigable chercheur ; il a trouvé une méthode générale extrêmement ingénieuse pour obtenir le flavonol et ses produits de substitution, et il a réalisé la synthèse du colorant du bois de fustet, la fisétine. La synthèse des autres colorants de la même famille n'est plus qu'une question de temps.

Je vous propose, Messieurs, de demander la publication des deux plis cachetés en question et d'adresser à M. de Kostanecki et à ses collaborateurs, MM. Lampe et Tambor, les félicitations du comité de chimie.

Le comité se range aux vues du rapporteur et décide l'impression des deux plis et du rapport au procès-verbal.

Pli cacheté n° 1427.

Synthèses des flavonols. — En traitant les flavonones par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, on obtient les isonitrosoflavonones :

O
— CH. C^6H^5
— CH^2 + OAzOH =
O
— CH. C^6H^5
— C = AzOH + H^2O
CO CO

Les isonitrosoflavonones ainsi formées se scindent par ébullition avec des acides en hydroxylamine et en flavonols :

O
— CH. C^6H^5
— C = AzOH + H^2O =
O
— C^6H^5
— C. OH
CO CO

Nous avons préparé d'après cette méthode le 2-méthoxyflavonol :

O
— C. C^6H^5
CH^3O — — C. OH
CO

et le 2, 3′, 4′-triméthoxyflavonol :

O
— C — — OCH^3
CH^3O — — COH OCH^3
CO

Le 2-méthoxyflavonol donne, par ébullition avec de l'acide iodhydrique le 2-oxyflavonol qui cristallise de l'alcool dilué en aiguilles jaunâtres. P. F. 234°.

$C^{15}H^{10}O^4$	Calculé.	C 70,86	H 3,93
	Trouvé.	C 71,17	H 4,17

Pli cacheté n° 1451.

Synthèse de la fisétine. — La 2′-oxy-4′-éthoxy-3, 4-diméthoxy-chalcone :

C^2H^5O — — OH OCH^3
— CO. CH : CH — — OCH^3

décrite par Kostanecki et Rozycki (*Ber.* XXXII, 2257) donne par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué une substance blanche, probablement le composé suivant :

C^2H^5O — — OH OCH^3
— CO. CH^2. CH(OH) — OCH^3

qui par ébullition prolongée avec de l'alcool absolu donne la 3-éthoxy-3′, 4′-diméthoxyflavonone :

O OCH^3
C^2H^5O — — CH — — OCH^3
— CH^2
CO

Tablettes incolores P. F. 110°.

La 3-éthoxy-3', 4'-diméthoxyflavonone traitée par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique donne la isonitroso-3-éthoxy-3', 4'-diméthoxyflavonone.

Aiguilles P. F. 175-176°.

En chauffant ce composé avec de l'acide sulfurique dilué on obtient le 3-éthoxy-3', 4'-diméthoxyflavonol :

O, OCH^3, C^2H^5O —, — CH —, — OCH^3, — C = AzOH, CO ⟶ O, OCH^3, C^2H^5O —, — C —, — OCH^3, — C. OH, CO

Aiguilles jaunâtres. P. F. 193-194°.

La dite substance enfin, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré nous a fourni le 3, 3', 4'-trioxyflavonol :

O, OH, HO —, — C —, — OH, — C. OH, CO

qui est identique à la fisétine décrite par M. Schmidt (*Ber.* 19, 1734).

M. Nœlting remet en même temps un autre travail de MM. Kostanecki, Lampe et Tambor sur la *synthèse de la quercétine*. Les auteurs ont réussi à réaliser cette synthèse au moyen de la méthode générale de M. Kostanecki, indiquée dans le travail précédent.

Le point de départ est l'aldéhyde vératrique et l'éther diméthylique de la phloroacétophénone qu'on chauffe en présence de soude caustique concentrée. La 2'-oxy-4', 6', 3, 4-tétraméthoxychalcone ainsi obtenue est chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué. Il y a transformation moléculaire et formation de 1. 3, 3', 4'-tétraméthoxy-flavonone. Cette dernière est chauffée avec l'acide iodhydrique concentré et versé ensuite dans une solution de bisulfite de soude. Puis on additionne d'eau bouillante et la quercétine se sépare. Elle cristallise de l'alcool en aiguilles jaune-citron fondant à 113-114°. Elle donne toutes les réactions de la quercétine naturelle, et il n'y a pas de doute sur l'identité des deux produits :

O, OH, HO —, — C —, — OH, — C. OH, OH, CO

Le comité vote l'impression de ce travail du plus haut intérêt, et par lequel les auteurs ont fait faire à la science un pas de plus dans le mystérieux laboratoire de la nature.

Sulforicinates. — Une lettre de MM. Steiner et C°, à Church, en réponse à une demande faite par la Société industrielle, et concernant l'origine de l'emploi des sulforicinates pour la teinture en rouge turc, sera remise à la commission de l'huile pour rouge.

Sur la proposition de M. Félix Binder, M. Charles Zundel est nommé membre du comité.

Sur la proposition de M. Ferd. Oswald, le comité demande à la Société industrielle de souscrire à un abonnement de la *Textil-und Färberei-Zeitung* de M. A. Buntrock.

Séance du 1er mai 1904.

Action des amines sur le mordant pour rouge de paranitraniline. — Pli cacheté n° 1378, du 11 février 1903, déposé par M. Cam. Favre.

L'auteur a observé que l'addition de certaines amines au mordant de β-naphtol pour rouge de paranitraniline permet d'obtenir des nuances variant du rouge brique au brun foncé, selon le dérivé aminé et sa quantité.

L'α-naphtol, à raison de 5 grammes par litre de mordant, donne un brun foncé solide au savon, fugace à la lumière.

La β-naphtylamine, dans les mêmes proportions, donne un brique très solide au savon et à la lumière.

La m-toluylène diamine, sous le même poids, produit un chocolat très solide.

Les nuances permettent l'article réserve.

Le pli est accompagné d'échantillons unis et avec enlevages blanc et de couleurs.

Son examen est renvoyé à M. Cam. Schœn.

Aluminate de soude obtenu par électrolyse de E. Fahrig. — M. E. Wild, chargé de l'analyse de ce produit, présente le rapport suivant :

Vous m'avez chargé de l'analyse de quelques produits que M. E. Fahrig, de Philadelphie, a envoyés à l'examen de la Société industrielle.

Ces produits, que leur auteur désigne sous le nom de « Bauxogen », sont constitués principalement par du chlorure d'aluminium basique soit pur, soit mélangé avec du bichromate de potasse ou du sulfate de cuivre.

Vu le peu d'intérêt que présentent ces drogues, je suis d'avis qu'une mention au procès-verbal, avec les explications sommaires ci-haut suffira.

Je donne, ci-après, quelques détails analytiques que je propose de déposer aux archives, où les personnes qui s'y intéresseraient pourront les consulter.

Les conclusions du rapporteur sont adoptées.

M. Henri Schmid propose au comité de chimie de demander à la Société industrielle de décerner une médaille d'honneur à M. le Dr Ullrich, à l'occasion du 25e anniversaire de son entrée dans les « Farbwerke » à Hœchst, et de la fondation du laboratoire scientifique de teinture et d'impression dans cette usine.

M. Schmid présente un rapport à ce sujet, dans lequel il décrit l'œuvre scientifique et industrielle de M. Ullrich, et énumère les titres qui lui donnent droit à la récompense en question.

Le comité se rallie à la proposition de M. Schmid et décide l'insertion de son rapport au Bulletin.

Cette proposition avait été faite dans la séance précédente d'avril, mais il avait été décidé de ne la publier qu'après ratification de la Société industrielle, et notification à M. Ullrich.

M. Dépierre fait hommage à la Société industrielle de la 3e édition de son traité des apprêts. — Le comité lui adresse tous ses remerciements.

Musée technologique de la Société industrielle. — Le conseil d'administration s'est occupé de régulariser le fonctionnement du Musée technologique, maison et square Steinbach, qui a besoin d'être réorganisé. C'est pourquoi il a décidé de charger les comités de chimie et de mécanique de renouveler l'ancienne commission de surveillance, qui ne fonctionne plus.

Ont été désignés par le comité de chimie, MM. Ch. Weiss et Léon Bloch.

Dictionnaire technologique en trois langues. — M. Dépierre a bien voulu apporter sa collaboration au « Technolexique » mis à l'étude en 1901 par l'Association des ingénieurs allemands. Il a rédigé un index des termes techniques employés pour la teinture, l'impression, la gravure, le blanchiment et les apprêts. Son travail a été envoyé ces jours derniers à Berlin, en même temps que celui fourni par le comité de mécanique sur d'autres matières.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 11 mars 1904.

Action du sulfate de cuivre dans le traitement après teinture des colorants azoïques directs pour coton avec ce sel. — M. Justin-Mueller lit une note sur ce sujet, il mentionne la théorie de M. Albert Scheurer sur la protection des teintes contre la lumière solaire par l'oxyde de cuivre qui reste indemne. D'après les observations et les essais faits, le sulfate de cuivre agit chimiquement sur les teintes des colorants azoïques directs lorsqu'on les traite après teinture d'une façon prolongée avec ce sel Une action analogue se produit en traitant par du sulfate de cuivre des colorants azoïques formés sur la fibre même, tel que le rouge de paranitraniline et le bleu de dianisidine. Il se forme un sel de cuivre de la matière colorante, le cuivre allant dans le premier cas au groupe sulfo, dans le deuxième cas aux hydroxyles. Lorsque dans la même molécule il se trouve des groupes sulfo et hydroxyles, le cuivre peut, sous certaines conditions, aller dans les deux.

Après quelques observations faites par M. le Président, le Comité demande lecture de la note en séance générale avec impression au Bulletin et un tirage à part de vingt-cinq exemplaires pour l'auteur.

Enlevages à l'hydrosulfite formaldéhyde. — M. V. Michel fait observer que d'après diverses publications faisant la critique du pli Kurz, on est tenté de croire que dans ses proportions M. Kurz indique beaucoup trop peu d'aldéhyde formique comparativement à l'hydrosulfite. Or, en faisant agir le formol sur de l'hydrosulfite solide, il y a une forte élévation de température, une grande partie du formol se dégage en même temps qu'une partie de l'hydrosulfite se décompose, mais la décomposition de ce dernier n'est pas en rapport avec le dégagement du premier. En faisant, par contre, agir le formol sur une solution de l'hydrosulfite solide, l'élévation de la température est bien moindre et en opérant ainsi il ne faut pas beaucoup plus d'aldéhyde formique pour saturer complètement l'hydrosulfite que celui indiqué dans les proportions de M. Kurz Ce dernier, en opérant méthodiquement, était, par conséquent, bien près de la réalité. Cette communication donne lieu à une discussion générale sur ce sujet dans laquelle M. A. Dubosc fait remarquer que si, dans une combinaison d'hydrosulfite-formol, il y a excès d'hydrosulfite, cet excès en se décomposant forme d'abord du bisulfite qui agit sur la combinaison hydrosulfite-formol en s'emparant d'une partie du formol, il met par conséquent de l'hydrosulfite en liberté qui, n'étant plus combiné, se décompose à son tour rapidement, et ainsi de suite. La rapidité de la décomposition d'un hydrosulfite-formol ne contenant pas l'aldéhyde formique nécessaire pour saturer complètement l'hydrosulfite s'explique aisément d'après ce qui précède. M. A. Dubosc fait en outre part au Comité que pour former de l'hydrosulfite-formaldéhyde, il est préférable de faire agir de la poudre de zinc sur du bisulfite aldéhydé que de faire agir du formol sur de l'hydrosulfite.

Il dit ensuite qu'on obtient facilement et rapidement de l'hydrosulfite en faisant passer du gaz acide sulfureux sur de l'amalgame de sodium.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 752 AOUT **Année 1904**

SUR LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Par **M. L. Kessler**

Vétéran de l'industrie de l'acide sulfurique, et m'étant occupé tout spécialement de la question de la concentration de cet acide, je voudrais rectifier certains points de la communication de MM. E. Hartmann et F. Benker, dont la traduction a paru dans le *Moniteur scientifique* de mai 1904, page 369.

Dès 1871, par conséquent 16 ans avant l'américain W.-H. Adams, cité par MM. Hartmann et Bencker (1), j'opérai cette concentration jusqu'à 66° Baumé dans des vases en porcelaine assemblés en cascade (2), et dans des conditions bien préférables à celles qui ont été adoptées plus tard par MM. Sautet, Négrier, Web et Benker. En effet, au lieu de capsules ou vases hémisphériques ou cylindriques d'une notable capacité, je faisais usage de cuvettes carrées d'environ 40 à 45 centimètres de côté sur 3 centimètres environ de hauteur seulement, placées sur des plaques horizontales dont elles utilisaient bien mieux toute la surface de chauffe. Leur faible contenance diminuait considérablement les pertes par suite de ruptures, et ces ruptures se trouvaient raréfiées par la suppression ou l'insignifiance des soubressauts en surfaces minces ; enfin leur remplacement devenait très facile, puisqu'il n'y avait qu'à les faire glisser pour les sortir et les remplacer.

Malgré ces avantages, je jugeai ces dispositions et ce matériel bien inférieurs au point de vue des pertes, des émanations et de l'emploi du combustible à mon appareil à cuvettes de platine qui fut celui que je préconisai dès 1872 et qui fit rapidement son tour du monde.

Cependant par la suite des temps, d'une part le prix du platine ayant continué à monter, de l'autre l'Industrie exigeant des acides de plus en plus concentrés par lesquels ce métal est de plus en plus attaqué et perdu sans retour, le moment vint de chercher autre chose.
Le nouveau problème me trouva encore sur la brèche.

Ce fut alors que je composai et présentai au public mon nouvel appareil dans lequel le platine est remplacé par la pierre volcanique inattaquable à l'acide sulfurique bouillant.

Les nombreux perfectionnements que j'y ai apportés ont rendu cet appareil le plus avantageux du jour ; aussi aucun autre ne vint se mesurer avec lui à l'Exposition universelle de 1900 où il remporta sans compétiteur le grand prix de cette spécialité dans sa classe.

Décrit dans tous les ouvrages classiques et dans ceux qui sont spéciaux (3) à cette partie, reproduit à 140 et bientôt à 150 exemplaires fonctionnant dans toutes les parties du monde civilisé, il est suffisamment connu pour que je n'ai pas besoin d'entrer à son sujet dans de grands détails ; je me bornerai donc à en parler très succinctement ici.

Voici ce qu'en disaient MM. Hartmann et Benker, en 1903, dans l'article visé : « Le premier qui « ait résolu d'une façon brillante ce problème industriel est L. Kessler à Clermont-Ferrand ; son

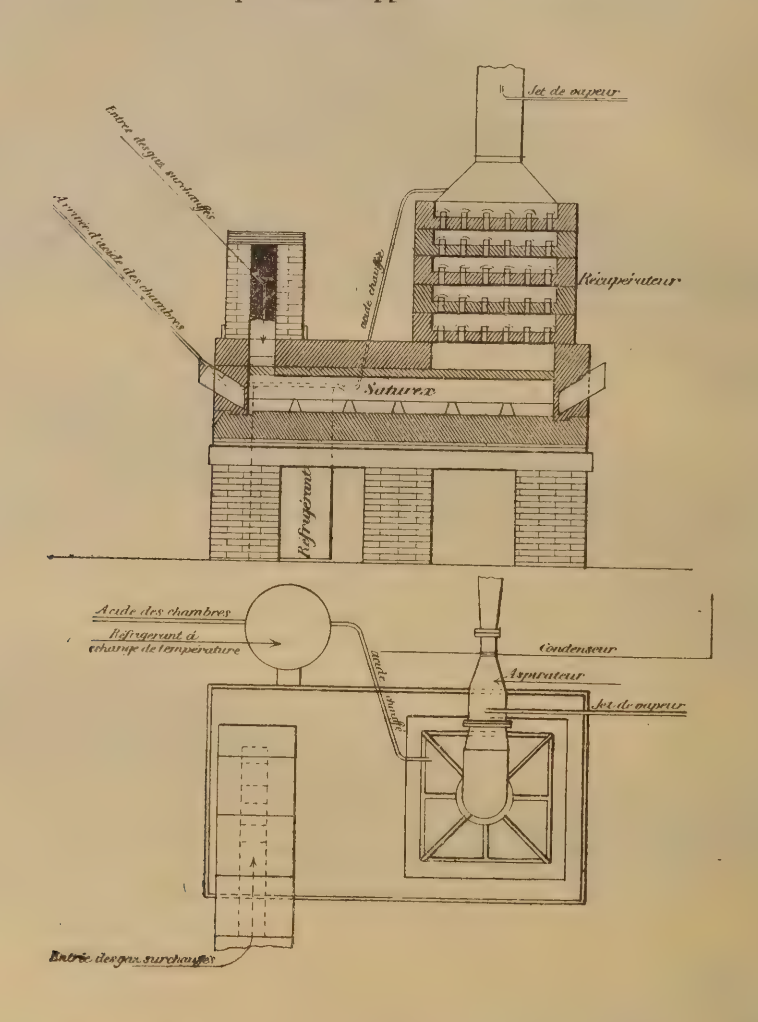
(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 1150, article reproduit par le *Moniteur scientifique du Docteur Quesneville* de mai **1904**.
(2) Voir Lunge et Naville, p. 404, édition 1879.
(3) Voir l'article de M. Gerber dans le *Moniteur scientifique*, mai **1898**, et l'édition allemande du *Traité de Lunge*, où il était représenté en d'excellentes figures.

« système s'est montré excellent pendant ses douze années de pratique. Il est basé sur l'emploi « des gaz surchauffés qui, amenés en contact avec l'acide, en éliminent l'eau. » ([1])

Ce furent en effet 12 années (13 maintenant) qui vinrent s'ajouter aux succès de ces divers concentrateurs.

La figure ci-dessous représente l'appareil où s'opère toute entière la concentration de l'acide, depuis le degré le plus faible, mais à l'ordinaire seulement depuis celui de l'acide des chambres jusqu'à 66°.

Ainsi accepté en première place par mes concurrents, j'ai évité jusqu'ici de répondre à cette gracieuseté en me livrant à la critique de leur appareil.



Mais je suis bien obligé cependant de préciser cette partie vague de leurs conclusions qu'ils ont ainsi formulée : « Les avantages que présente l'appareil Benker sur les appareils en « platine ou en fonte et « partiellement » aussi sur le dispositif de Kessler sont les suivants » :

« 1° Faible capital d'installation : un appareil fournissant 7-8 000 kilogs d'acide à 92 °/₀ coûte y compris tous les accessoires et la première concentration 12 500 francs... » Ce doit être là le principal avantage allégué ; j'y reviendrai.

« 2° La consommation de combustible plus faible. » Ici les auteurs avouent ne présenter aucun avantage sur l'appareil Kessler.

« 3° On peut, si on le désire, pousser la concentration jusqu'à 98,5 de monohydraté ce qui est impossible à réaliser dans les appareils en fonte et ce qu'on n'obtient dans le platine qu'avec une forte perte de ce métal ;

(1) Voir aussi le *Moniteur scientifique* (août **1896**).

« 4° Les frais de concentration sont très faibles... » Ici les signataires n'ont et ne peuvent pas avoir la prétention d'en offrir de moindres que M. Kessler avec son système.

« 5° L'acide obtenu est absolument pur et limpide comme de l'eau.

« 6° L'appareil Benker permet de traiter les acides résiduaires les plus impurs tels que ceux résultant de l'industrie du pétrole avec récupération des produits goudronneux. L'acide régénéré s'adapte aussi parfaitement à l'industrie du coton poudre. » Ici encore rien de particulier.

« 7° Les réparations sont faibles, la surveillance peu importante. » Le mieux est de ne pas aborder la comparaison.

« 8° La distillation donne lieu à une très petite quantité d'acides faibles qui pourront être vendus comme acides pour accumulateurs. » Petite infériorité manifeste du système Benker, l'appareil Kessler pouvant à volonté produire sans diminution de rendement plus, moins ou pas du tout de petits acides utilisables également comme acides purs, surtout quand, comme M. F. à Londres, on a remplacé le coke de l'appareil Kessler par du quartz.

Soucieux, comme il a été dit, de ne pas répondre aux éloges de MM. Hartmann et Benker en les desservant par la mise en lumière des points défectueux de leur appareil et cependant forcé par la reproduction répétée de leur article, de définir ce qu'il représente de vague dans l'énumération des avantages que leur appareil offrirait « partiellement » sur celui de M. Kessler, afin que ces prétendus avantages ne puissent s'entendre de l'intégralité des 8 cas cités, je me bornerai à faire ressortir les qualités de premier ordre que mon système présente *seul*, à l'exclusion de tous ceux qui ont existé ou qui existent, qu'ils concernent l'emploi du platine, de la fonte, du verre ou de la porcelaine.

1° Dans un concentrateur, la qualité qu'on doit rechercher en première ligne, c'est qu'il n'occasionne que les moindres pertes d'acide ; or l'appareil Kessler est le seul qui non seulement n'en perde pas, mais qui par son principe même ne puisse en laisser échapper une seule goutte. En effet, en raison de l'aspiration produite dans son intérieur, si même il se déclarait une fissure elle ne pourrait donner lieu qu'à une rentrée d'air et non à une sortie de vapeur ou d'acide.

Il n'en est pas ainsi des autres qui tous emploient des poëles de concentration préparatoire en plomb. Ces poëles finissent toujours par se percer et par laisser se répandre de leur contenu d'acide au grand dommage des maçonneries, des soubassements et du sol qu'ils gonflent et dénivellent à chaque instant.

Les systèmes qui font usage du verre ou de la porcelaine, ont en outre à subir non seulement la casse de leurs vases spéciaux, casse d'autant plus fréquente que l'acide contient plus d'impuretés minérales (fer, alumine, etc.) qui engendrent des dépots adhérents.

Ceux-ci, conduisant mal la chaleur, les font rougir par places, et lorsqu'ils se détachent en déterminent la rupture.

L'appareil Kessler est le seul qui ne puisse en souffrir quelle que soit l'impureté des acides. Le platine lui-même est souvent brûlé (siliciuré) par cette cause et à refondre.

Une autre qualité importante que doit présenter un appareil de concentration et que seul possède l'appareil Kessler, c'est de ne répandre aucune émanation acide ni dans la pièce où il fonctionne, ni dans le voisinage.

Il la doit à ce que seul il se passe de toute concentration préparatoire dans des poëles de plomb. Outre que celles-ci répandent une certaine acidité dans l'air, elles finissent toujours par se percer et par lancer tout à coup autour d'elles et dans le voisinage d'épais et suffocants nuages des plus dommageables.

Les systèmes qui font usage de vases en verre ou en porcelaine joignent à ces inconvénients de leurs poëles en plomb ceux résultant de la rupture de ceux-ci. De plus, les vases en porcelaine des divers systèmes Webb, Sautet, Négrier ou Benker sont séparés d'un foyer inférieur par des joints lutés qui fuient toujours plus ou moins et de l'air extérieur, par une chambre superposée composée de pierres et de portes assemblées par des joints difficiles à étancher d'une manière absolue ; par tous ces joints a lieu, outre une perte constante d'acide, une aggravation notable des émanations incommodes.

L'appareil Kessler est celui de tous qui, même avec son fourneau de 2,50 m. × 2,50 exige la moindre surface couverte ; soit pour la production de 8 à 10 000 kilos d'acide à 92 °/₀ de monohydrate par jour, une surface de 3,45 m. de long sur 2 mètres de large, puisque la seule surface des poëles préparatoires employés par les autres est déjà du triple du nombre des tonnes d'acide concentré produit par jour; soit pour la production précitée : 24 à 30 mètres carrés.

Economie qui se chiffre tout d'abord par quelques milliers de francs. Enfin, par suite d'un perfectionnement récent il est devenu le seul qui n'emploie pas d'eau pour refroidir ni les vapeurs acides, ni les acides concentrés qui sortent cependant plus froids que la main. De là un rendement supérieur pour le même format et pour la même quantité de combustible.

Pour ces diverses raisons et pour sa durée déjà constatée par 13 ans d'usage sans réparations de plus de quelques francs lorsque les recommandations qui l'accompagnent sont bien suivies, il est le moins dispendieux de tous et me voici arrivé au moment de le démontrer.

En effet, les pièces spéciales d'un de mes appareils produisant 8 à 10 000 kilos d'acide à 92 % par jour étant fournies pour 13 500 francs et celles d'un appareil Benker produisant 7 à 8 000 kilos du même acide pour 12 500 francs, il est difficile sur ces seules données de fixer l'excédent de prix du premier sur le second, excédent qui constituerait le prix du privilège de l'inventeur ; mais ce prix, surtout si l'on fait entrer en déduction l'économie sur le local, fût-il même de 4 à 5 000 francs, ne se payant qu'une fois pour toute la durée de l'appareil et de ses renouvellements, ne doit être envisagé que comme un capital dont la rente seule grève annuellement l'exploitation ; soit à 4 % = 160 à 200 francs. Or que sont 160 à 200 francs en comparaison des pertes de temps, d'acide, des réparations et des incommodités de toutes sortes qui grèvent l'emploi de la porcelaine : une quantité absolument négligeable.

Les apparils en verre et en porcelaine en compensation de leurs défauts ne présentent un certain avantage sur celui employant l'air surchauffé que dans un cas très restreint du cinquième point visé : celui où il s'agit de concentrer des acides chargés de matières organiques comme ceux employés pour le traitement des pétroles.

Dans tous les autres, lorsqu'on opère sur l'acide des chambres de plomb préparé avec de la pyrite, la blende ou le soufre, l'acide sortant de l'appareil Kessler est blanc et limpide comme de l'eau [1]. Il ne le cède en rien à celui préparé avec les autres appareils [2] au nombre desquels il faut d'ailleurs ranger en première ligne mon premier appareil à cuvettes plates et carrées en porcelaine.

Mon appareil à gaz surchauffés est aussi très employé pour la reconcentration des acides résiduels de la fabrication des produits nitrés tels que nitroglycérine, coton-poudre, nitrobenzine, etc , pour laquelle il a remplacé très avantageusement les appareils en fonte qui servaient à cetusage.

Je crois avoir tenu et tenir encore depuis plus de trente ans le record des appareils les plus en progrès pour la concentration de l'acide sulfurique.

C'est un fait assez rare dans l'industrie en général pour que je tienne à honneur de défendre ce titre. J'espère d'ailleurs intéresser en même temps un grand nombre de lecteurs, ce journal étant aussi resté depuis près de cinquante ans le Moniteur des progrès scientifiques dans l'industrie chimique française.

Il faut ajouter aussi à la suite des avantages précédemment énumérés les appréciations élogieuses faites par les inspecteurs anglais.

L'industrie anglaise jouit d'une institution fortement organisée en vue de son développement national qui n'existe pas en France : c'est celle des Inspecteurs de l'Etat, qui sont chargés non seulement de surveiller les fabriques d'alcalis et produits connexes de la Grande-Bretagne et de l'Irlande ; mais encore de faire une étude suivie et approfondie de toutes les nouveautés qui les concernent et de consigner dans des rapports périodiques publics les résultats de leur mission.

Après avoir décrit mon appareil dans un de ses rapports précédents voici ce que M. R. Forbes Carpenter inspecteur en chef des fabriques anglaises d'alcali etc, disait dans son 35e rapport annuel année 1898, p. 17 sous le titre *Concentration and Rectifying of sulphuric acid.*

Parmi les résultats fournis cette année par l'étude des procédés de fabrication de l'acide sulfurique concentré à une haute teneur en monohydraté les plus intéressants sont sans aucun doute ceux qui sont relatés dans mon rapport ci-joint à M. le Secrétaire pour l'Ecosse (p. 132 à 138) à propos du procédé Kessler, et auxquels je me rapporte.

« Ce procédé n'est pas encore introduit en Angleterre ; mais j'apprends qu'en 1899 il sera adopté à Waltham Abbey par les manufactures de l'Etat, qu'il est vrai ne sont pas soumises à l'inspection prescrite par la loi (alkali acts). En Ecosse le procédé Kessler est l'objet d'une faveur toujours croissante et je crois qu'il ne laisse rien à désirer comme préventions des inconvénients ordinairement attachés à ces sortes de procédés.

Il n'y a pas à signaler dans ce district de notables changements dans les appareils de concentration ou de rectification seul l'appareil Kessler se présente comme le produit le plus avancé et de la plus haute valeur de la science chimique de l'Ingénieur ; en tous cas les poêles de concentration des autres systèmes devraient être remplacés aussitôt que possible par un procédé plus scientifique, employant moins de combustible et d'acide et donnant moins d'ennuis en général. »

---

(1) Voir l'article de M. Lunge, *Moniteur scientifique* de mai 1904 « Les appareils de Kessler ne marchent pas seulement très bien avec très peu de combustible, ils fournissent encore un acide absolument *limpide et pur* et condensent totalement les vapeurs acides grâce à un appareil d'une simplicité géniale.

(2) *Moniteur scientifique*, juillet 1902.

SUR L'AMYLASE

Par le Dr **Jean Effront**

Par notre étude de l'action chimique de l'amylase (1), nous avons montré que l'asparagine favorise à un haut degré le pouvoir saccharifiant de l'Aspergillus Orizae et celui de la diastase du malt.

Dans un travail récent (2) John S. Ford arrive à des conclusions opposées et les résultats des expériences faites par lui semblent prouver que l'action de l'asparagine sur la diastase est plus apparente que réelle et que, si en se plaçant dans certaines conditions on constate une faible action accélératrice de l'asparagine sur la diastase, celle-ci doit être attribuée à la présence d'impuretés dans l'amidon, et notamment à sa teneur en alcali libre.

L'asparagine, selon cet auteur, ne favorise pas l'action de la diastase si celle-ci peut opérer dans des conditions normales, c'est-à-dire, si on ne se trouve pas en présence d'une influence retardatrice.

L'auteur arrive aux mêmes conclusions pour ce qui concerne l'action des acides et des autres substances qui favorisent la saccharification par le malt.

Selon lui, l'action favorable de l'acide et en général celle de toute autre substance accélératrice provient de la neutralisation de l'alcali ou « d'autres substances nuisibles contenues dans l'amidon ».

Le travail de John S. Ford nous a amenés à reprendre la question et, dans les trois chapitres qui suivent, nous nous occuperons :

1° De l'influence de la quantité de malt et de la température sur la saccharification en présence d'asparagine;

2° De l'influence de la réaction du milieu;

3° De l'action des acides amidés et des amides.

De l'influence de la quantité de diastase et de la température sur l'action de l'asparagine

D'après John S. Ford, l'action de l'asparagine est faiblement accélératrice lorsque la saccharification se fait à des températures de 50 à 60° tandis qu'elle est nulle si on maintient la température en dessous de 40° C.

Il explique cette différence d'action par l'hypothèse que l'asparagine, à température élevée agit comme un acide, neutralise l'alcali de l'amidon et amène ainsi la diastase à agir dans des conditions normales.

Nos expériences, dont les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous, montrent clairement l'action de l'asparagine à différentes températures et, en même temps, la cause de la différence constatée par John S. Ford dans son action sur la diastase.

Pour ces essais, nous avons employé 100 centimètres cubes d'un empois de fécule de pomme de terre à 1 %, des quantités différentes d'extrait de malt et doses variables d'asparagine.

Dans une série d'essais, la saccharification se fit une heure à 60° C.

Dans une autre série, la saccharification dura 20 heures à 25° C.

Quantité d'infusion en c. c.	Asparagine % en cgr.	Saccharification 1 heure à 60° Maltose formé en mgr.	Saccharification 20 heures à 25° C. Maltose formé en mgr.	Quantité d'infusion en c. c.	Asparagine % en cgr.	Saccharification 1 heure à 60° C. Maltose formé en mgr.
0,2	0	42,5	411	2 1/2	0	384
0,2	1	125,0	420	2 1/2	1	389
0,2	3	182,0	510	2 1/2	3	410
0,2	5	415,0	672	2 1/2	5	428
1,0	0	224,0	—	3	0	404
1,0	1	370,0	—	3	1	412
1,0	3	410,0	—	3	3	440
1,0	5	420,0	—	3	5	476

(1) Sur les conditions chimiques de l'action de la diastase, J. Effront, *Moniteur scientifique* **1893** et Contributions à l'étude de l'amylase, J. Effront, *Moniteur scientifique* **1895**.

(2) Lintner's soluble starch, John S Ford, *Soc. of Chem. Industry April* **1904**.

Dans la série d'essais où la saccharification fut conduite une heure à 60° C, on remarque qu'avec 0,2 d'infusion de malt et sans addition d'asparagine, la quantité de maltose formé est de 42,5 mgr., tandis que dans l'essai avec 50 milligrammes d'asparagine, on a obtenu 415 milligrammes de maltose ; l'asparagine a donc produit une augmentation de maltose presque dans le rapport de 1 : 10. Dans la série d'essais où la saccharification se fit pendant 20 heures à 25° C., le témoin a donné 411 milligrammes de maltose et l'essai avec 50 milligrammes d'asparagine, 672 milligrammes. L'augmentation est moins prononcée dans ce cas, tout en étant cependant encore assez considérable et il ne peut être question de la non influence accélératrice de l'asparagine.

Les essais suivants, faits avec des doses croissantes d'infusion de malt, nous expliquent pourquoi, à froid, la différence entre les expériences avec et sans asparagine, est moins prononcée.

L'asparagine agit seulement sur les premiers produits de l'hydratation de l'amidon ; il s'ensuit donc que, plus celle-ci est avancée, moins prononcée est l'action de l'asparagine.

C'est ainsi qu'en présence de très peu de diastase, elle amène la proportion de maltose de 42,5 à 415 milligrammes, tandis qu'en employant 15 fois plus d'extrait de malt et la même proportion d'asparagine, les quantités de maltose formé sont respectivement de 412 et 476 milligrammes.

Dans nos expériences où la saccharification se fit à 25°, nous nous sommes trouvés dans des conditions identiques à celles des essais où nous avions employé une dose trop forte d'extrait de malt ; par une longue saccharification à froid, l'hydratation se trouve fort avancée et l'asparagine ne peut plus produire tout son effet.

De l'influence de la réaction du milieu sur le pouvoir saccharifiant du malt

John S. Ford émet l'opinion que les résultats, que nous avons consignés dans nos essais antérieurs avec l'asparagine, doivent être attribués à l'emploi que nous devons avoir fait d'amidon défectueux, alcalin et contenant en outre du cuivre. Quoique cette hypothèse ne soit pas admissible, nous avons cru de notre devoir de refaire des essais avec des amidons de différentes provenances en tenant compte de leur degré d'alcalinité.

Nous avons employé, pour le dosage de l'alcalinité la méthode préconisée par John S. Ford : nous avons fait bouillir de l'eau distillée contenant quelques gouttes de l'indicateur choisi, nous avons neutralisé exactement par l'acide ou la soude en solution N/200, nous y avons ensuite ajouté 10 grammes d'amidon tout en laissant bouillir et nous avons neutralisé au moyen de liqueurs titrimétriques N/100.

Comme indicateurs, nous avons employé la phénolphtaléine et l'acide rosolique.

Le tableau suivant résume les chiffres trouvés pour les différents amidons ; l'alcalinité ou l'acidité y sont exprimées par le nombre de centimètres cubes d'acide ou de soude, en solution N/100 nécessaires pour la neutralisation de 10 grammes d'amidon.

Dans les expériences de saccharification relatées au tableau ci-dessous, nous avons employé 100 centimètres cubes d'une solution à 1 % d'amidon, 1 centimètre cube d'extrait de malt et nous avons laissé en contact une heure à 60° C.

Provenance de l'amidon	Asparagine ajoutée en ctgr.	H^2SO^4, N/100, ajouté ; en c.c.	Maltose formé, en mgr.	Réaction de l'amidon		Humidité
				Phénolphtaléine	Acide rosolique	
A) Amidon de Riz	0	0	210	7 c c. H^2SO^4 N/100	28 cc. H^2SO^4 N/100	12,2
	1	0	350	—	—	—
	5	0	460	—	—	—
B) Fécule de pomme de terre	0	0	220	10 cc. NaOH N/100	5 c.c. H^2SO^4 N/100	17,98
	1	0	365	—	—	—
	5	0	425	—	—	—
C) Amidon soluble (fécule de pomme de terre)	0	0	448	4 c. c. NaOH N/100	9 c c. H^2SO^4 N/100	14,7
	1	0	592	—	—	—
	5	0	642	—	—	—
D) Amidon soluble (de maïs)	0	0	80	10 cc NaOH N/100	3 c.c H^2SO^4 N/100	—
	1	0	422	—	—	—
	5	0	510	—	—	—
	0	0,3	90	—	—	—
	5	0,3	548	—	—	—

En se basant sur la neutralisation en présence d'acide rosolique, l'amidon A paraît le plus alcalin ; c'est donc dans l'essai fait avec ce dernier que, selon John S. Ford, l'asparagine devrait produire le maximum d'effet. En réalité, ce ne fut pas le cas.

Les essais avec l'amidon B, dont la réaction était plutôt acide qu'alcaline, montrent, en effet, que l'action accélératrice de l'asparagine est indépendante du degré d'alcalinité de l'amidon.

Dans des essais faits avec l'amidon D, nous avons aussi ajouté des quantités d'acide correspondant à l'alcalinité de l'amidon, d'après l'indication de l'acide rosolique et nous avons trouvé que l'action favorable de l'asparagine, loin d'être amoindrie par l'addition d'acide semble au contraire être augmentée.

Les expériences mentionnées dans le tableau suivant montrent encore mieux l'action de l'asparagine dans des milieux acidifiés.

Dans 100 centimètres cubes d'amidon à 1 $^0/_0$, nous avons mis des doses différentes d'acide acétique et d'asparagine, nous avons saccharifié une heure à 60° C., puis nous y avons dosé le maltose formé.

Acide acétique ajouté, en milligr.	Asparagine ajoutée, en centigr.	Maltose formé, en milligr.	Acide acétique ajouté, en milligr.	Asparagine ajoutée, en centigr.	Maltose formé, en milligr.
0	0	43	6	0	140
1	0	93	7,5	0	120
2,5	0	145	3	0	98
3	0	172	3,75	5	345
3,75	0	170	5	5	215
4	0	172	7,5	5	170
5	0	165			

La quantité de maltose formé augmente graduellement avec l'accroissement de la quantité d'acide ajouté.

Le maximum de maltose est obtenu dans l'essai contenant 3 milligrammes d'acide et le même chiffre se maintient sensiblement jusque dans l'essai qui en contient 5 milligrammes. Si l'on dépasse cette proportion, l'acide agit défavorablement sur l'action de la diastase.

Si on admettait la manière de voir de John S. Ford, c'est-à-dire si l'on admettait que l'asparagine agit seulement comme un acide, l'addition d'asparagine, à l'essai contenant déjà le maximum d'acide au delà duquel l'action de la diastase commence à être défavorablement influencée, ne devrait pas augmenter cette action diastasique.

Nos essais nous ont prouvé le contraire, et il ressort clairement des résultats des 3 dernières expériences du tableau ci-dessus que l'action de l'asparagine ne peut être confondue avec celle des acides.

En effet, un essai avec 5 milligrammes d'acide acétique, sans addition d'asparagine, a donné 165 milligrammes de maltose ; chaque augmentation d'acide, en plus de 5 milligrammes, ralentit l'action de la diastase, tandis que l'addition de 50 milligrammes d'asparagine à l'essai contenant déjà 5 milligrammes d'acide acétique, donne encore 215 milligrammes de maltose, soit une augmentation sensible.

De l'action des acides amidés et des amides sur l'amylase

Nous avons montré précédemment que l'asparagine influençait très favorablement l'action de l'amylase sur l'amidon.

Cette action est due à un des groupes amidogènes contenus dans la molécule d'asparagine et il était intéressant de rechercher si l'effet produit était dû au groupe des amines ou à celui des amides.

Afin d'élucider cette question, nous avons fait agir l'asparagine, l'acide aspartique et la succinamide sur le même empois d'amidon et en présence de la même quantité de diastase.

Ces expériences furent faites dans les conditions suivantes :

100 centimètres cubes d'une solution à 1 $^0/_0$ d'amidon furent additionnés de 2 1/2 c. c. d'une infusion de malt à 1 $^0/_0$ et de quantités de la substance à étudier, variant de 1 à 5 centigrammes.

La saccharification fut conduite 1 heure à la température de 60° C., puis le maltose formé y fut déterminé.

Saccharification 1 heure à 60° C.	Quantité de substance ajoutée, en milligr.	Maltose formé, en milligr.
Témoin	—	38
Asparagine $AzH^2 — CO. CH. AzH^2CH^2. CO^2H$	10	230
	50	370
Acide aspartique $CO^2H. CH. AzH^2. CH^2. CO^2H$.	10	180
	50	336
Succinamide $COAzH^2CH^2CH^2COAzH^2$	5	31
	10	11

La quantité de maltose formé dans les essais en présence d'asparagine et d'acide aspartique est sensiblement la même et elle est de 9 à 10 fois plus considérable que celle formée dans l'essai témoin.

Par contre, la succinamide retarde l'action diastasique et on est donc en droit de conclure que c'est le groupe amidogène des acides amidés qui active l'action de l'amylase.

Afin de déterminer encore plus exactement ce point, nous avons fait agir quelques autres acides amidés sur l'amylase.

Pour ces expériences, dont les résultats se trouvent consignés au tableau ci-dessous, nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que celles des essais qui précèdent.

Saccharification 1 heure à 60° C.		Maltose formé, en milligrammes
Témoin		37
Glycocolle	$CH^2AzH^2CO^2H$	328
Sarcosine	$Az(CH^3)H.CH^2CO^2H$	106
Alanine	$CH^3CH(AzH^2)CO^2H$	145
	$CH^2.CH-(AzH^2)CO^2H$	279
Leucine	|	
	$CH^2-CH^2.CH^3$	279
Acide glutaminique	$CO^2H.CH(AzH^2)CH^2CH^2CO^2H$	350
Acide hippurique	$AzH(C^7H^5O)CO^2H$	430
Créatine	$AzH:C.AzH^2.Az(CH^3).CH^2.CO^2H$	101
Créatinine	AzH : C(AzH — CO)(Az.(CH³)CH²)	112

L'action des acides amidés étant démontrée, il était à prévoir que les produits d'hydratation des matières albuminoïdes, formés par l'action de la pepsine et de la trypsine, agiraient dans le même sens et l'expérience a confirmé pleinement notre attente.

Les produits suivants furent essayés :

	Teneur en azote %
A. Peptone Witte	14,70
B. Peptone de caséine (préparé par une longue digestion trypsique de la caséine)	7,23
C. Peptone de caséine (préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'albumine)	9,32
D. Peptone de viande (préparé par une peptonisation trypsique)	8,16

Nous avons en outre fait un essai avec de l'extrait de Liebig.

A l'exception de A, tous les produits ne contenaient que des traces d'albumoses.

Pour la peptone Witte, nous avons pris une solution à 1 % et pour les autres, nous avons préparé des solutions à 2 %.

Toutes les solutions furent préalablement neutralisées.

Désignation des peptones ajoutés	Quantité de peptone en centimètres cubes pour 100 d'empois	Maltose formé en milligrammes %
A	0	155
	1	243
	5	592
B	1	230
	5	580
C	1	260
	5	569
D	1	210
	5	573
Extrait de Liebig	1	159
	5	167

L'extrait Liebig n'influence que faiblement l'action de l'amylase, tandis que les produits de peptonisation agissent énergiquement.

Il est aussi à remarquer que le peptone de Witte, obtenu par l'action de la pepsine, donne à très peu de chose près les mêmes résultats que ceux obtenus par la trypsine ou l'acide.

Le présent travail nous a amenés à expérimenter une série d'autres produits au point de vue de leur influence sur l'action de l'amylase.

La méthode employée fut la suivante :

Dans une série de flacons étiquetés, nous avons introduit l'empois d'amidon à 1 % et des quantités différentes d'infusion de malt ; tous les flacons furent amenés au même volume et la saccharification faite une heure à 60° C.; nous avons ensuite refroidi et ajouté à chaque essai quelques gouttes d'une solution aqueuse d'iode.

Parallèlement avec ces essais, nous en avons fait une série d'autres dans lesquels nous avons introduit, outre l'infusion de malt, 5 centimètres cubes de solution à 1 % des différentes substances à essayer.

Les résultats de ces deux séries d'essais sont consignés au tableau ci-contre.

Quantité d'infusion de malt en centimètres cubes pour 100 d'empois	Substances expérimentées							
	Témoin	Urée	Chlorhydrate de méthylamine	Propylamine	Sulfate d'hydrazine	Chlorhydrate d'hydroxylamine	Acétamide	Propionamide
0,5	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu
1	»	»	»	»	»	»	»	»
1,5	»	»	»	»	»	»	»	»
2	»	»	»	»	»	»	»	»
2,25	»	»	»	»	»	»	»	»
2,50	»	»	»	»	»	»	»	»
2,75	violet	»	»	»	»	»	»	»
3	jaune	violet	violet	violet	violet	violet	violet	violet
3,50	»	»	jaune	jaune	jaune	»	»	jaune

Quantité d'infusion de malt en centimètres cubes pour 100 d'empois	Substances expérimentées							
	Butyramide	Alloxane	Ethylénddiamine	Asparagine	Leucine	Glycocolle	Alanine	Peptone Witte
0,5	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu
1	»	»	»				»	»
1,5	»	»	»	jaune	jaune	jaune	violet	
2	»	»	»	»	»	»	jaune	
2,25	»	»	»	»	»	»	»	jaune
2,50	»	violet	violet	»	»	»	»	»
2,75	»	jaune	jaune	»	»	»	»	»
3	violet	»	»	»	»	»	»	»
3,50	»	»	»	»	»	»	»	»

Dans les essais témoins, la coloration jaune du liquide par l'addition d'iode ne fut obtenue que dans le flacon contenant 3 centimètres cubes d'infusion de malt.

Dans les expériences avec la leucine, le glycocolle, l'alanine, la quantité d'infusion se trouve déjà réduite de moitié pour arriver au même degré de saccharification.

Les amines et les acides amides agissent plutot défavorablement sur la saccharification, exception faite du chlorhydrate d'ethylènediamine qui se montre favorable.

Conclusions

1° Les acides amidés exercent une action favorable sur l'amylase.

2° L'action des acides amidés est indépendante de la température et du degré d'alcalinité du milieu.

3° L'action des acides amidés s'exerce sur tous les amidons naturels, de provenances différentes.

Laboratoire de l'Institut de Fermentations, Bruxelles.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Sous le nom de *Jaune d'alizarine à l'acide RC*, les *Farbwerke Hœchst* ont introduit un nouveau colorant pour la teinture de la laine en grand teint, qui fait partie du groupe des couleurs solides par développement au chrome. On l'emploie soit en bain faiblement acide avec développement ultérieur au bichromate, soit sur laine mordancée. Pour certains articles on peut aussi l'employer comme couleur acide sans mordant. Le jaune d'alizarine unit d'une façon satisfaisante et pénètre bien dans la fibre en opérant de la manière suivante : pour teindre en un bain, on monte le bain de teinture avec la quantité nécessaire de colorant, 10 kilogrammes de sulfate de soude et 3 kilogrammes d'acide acétique, ou bien, à la place de ce dernier, s'il s'agit de marchandises égalisant difficilement, 5 kilogrammes d'acétate d'ammoniaque. Le bain ne doit pas avoir plus de 50° quand on y entre la marchandise, on porte ensuite lentement au bouillon, on fait bouillir une demi-heure puis on ajoute encore de 2 à 4 kilogrammes d'acide acétique pour bien épuiser le bain et fixer tout le colorant sur la fibre. On ajoute ensuite, selon l'intensité de la nuance, 1 à 3 kilogrammes de bichromate de potasse et on développe par une nouvelle ébullition de 3/4 d'heure environ.

Les *Bleus azoïques à l'acide 3BO et 3B conc.*, sont deux marques d'un nouveau colorant à l'acide. La marque 3B est surtout intéressante pour toutes les branches de l'industrie lainière qui teignent en bain acide parce que ce colorant azoïque homogène permet de produire des nuances bleues absolument solides au frottement, d'une bonne solidité au lavage et à l'eau et d'une solidité suffisante à la lumière. On l'emploie sur laine par le procédé usuel en bain additionné d'acide sulfurique et de sulfate de soude ou de bisulfate de soude, en ayant soin de commencer la teinture à basse température ; ou bien pour faciliter l'unisson on peut employer au début moins d'acide ou un acide moins fort et plus de sulfate de soude, en ajoutant la seconde partie de l'acide nécessaire au cours de la teinture. On peut combiner le bleu azoïque à l'acide 3B avec tous les colorants acides, mais on ne peut l'employer ni avec les couleurs se développant au chrome, ni pour la teinture de la laine renaissance contenant du chrome ; les teintures obtenues étant sensibles à ce métal. L'emploi principal de ce colorant étant la production de bleus, spécialement de bleu marine, on teint le mieux sur vieux bain et l'on nuance avec des colorants unissant facilement comme le vert de naphtaline, le rouge amidonaphtol et l'orangé.

Un nouveau colorant de la série de l'indigo est constitué par l'*indigo MLB/R breveté* des *Farbwerke Hœchst*. Il est destiné à la teinture de la laine et mis en vente en poudre et en pâte, ainsi que réduit. Il dérive de l'indigo artificiel dont les deux marques MLB et MLB G sont identiques à l'indigo naturel. La grande valeur industrielle de cette nouvelle marque provient de la nuance bleue violacée qu'elle donne en teinture, ce qui en fait un complément précieux pour la teinture en indigo. On peut teindre comme avec ce dernier aussi bien dans la cuve à fermentation que dans la cuve à hydrosulfite et l'on obtient des nuances aussi solides. On pourra donc dorénavant teindre à volonté sur la cuve toutes les nuances de bleu, depuis le bleu verdâtre de l'indigo MLB/G jusqu'au bleu violacé de l'indigo MLB/R, tandis que jusqu'à présent, on ne pouvait teindre de cette façon qu'une seule nuance.

Les fabricants font remarquer encore que les nuances obtenues par le mélange de l'indigo ordinaire avec l'indigo MLB/R sont plus résistantes au décatissage, à la vapeur, à l'air et à la lumière que les teintes obtenues avec l'indigo seul et que l'on peut, avec le mélange des marques G et R obtenir, même sur laines très jaunes des bleus vifs tandis qu'avec l'indigo seul on obtient des tons trop verdâtres sans emploi. Pour la solution d'indigo réduit, il faut avoir soin de tenir la cuve plus réduite que pour l'indigo ordinaire si l'on veut obtenir les nuances violettes désirées.

Les *Noirs d'alizarine à l'acide SN et SNT* sont des colorants du groupe des couleurs solides par développement au chrome. Ils sont recommandés pour toutes les branches de la teinture grand teint sur laine, particulièrement aussi pour la teinture sur appareils, ainsi que pour la teinture de la laine en bourre, des peignés, de filés, pour la teinture en pièces et pour feutres.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique* 1904, p. 244.

On emploie le noir SN pour les noirs bleus et la marque SNT pour les noirs noirs. Selon la qualité de la laine qu'il s'agit de teindre et l'intensité du noir désiré on prend 4 à 7 % de colorant. On monte le bain de teinture avec 10 kilogrammes de sulfate de soude, 2 kilogrammes d'acide sulfurique et la quantité de colorant nécessaire, on entre vers 40 à 50°, on porte au bouillon que l'on maintient une demi-heure, puis on ajoute de l'acide sulfurique de manière à bien épuiser le bain. La proportion d'acide à ajouter dépend du volume du bain, de la marchandise et de l'eau employée à la teinture; il en faudra 1 à 3 kilogrammes; puis on développe le noir par addition de 2 à 3 kilogrammes de bichromate de potasse et une nouvelle ébullition de 3/4 d'heure. Pour des marchandises égalisant difficilement, on prendra, au lieu de 2 kilogrammes d'acide sulfurique, 5 kilogrammes d'acide acétique pour monter le bain de teinture.

Si l'on se sert de cuves ou d'appareils en cuivre, on mettra dans le bain de teinture 100 grammes de sulfocyanure d'ammonium par 1 000 litres de bain. Lors de la teinture sur appareils mécaniques on fait couler l'acide et le bichromate peu à peu dans le bain à l'aide d'un entonnoir à robinet. Au lieu de chromer dans le même bain, on peut aussi procéder en deux bains, en se servant d'un bain pour teindre et d'un second bain pour développer. Les mêmes bains sont toujours réemployés. Cette façon de procéder est surtout recommandable pour la teinture des peignés sur appareils mécaniques ainsi que pour la teinture des filés, mais peut aussi, selon les circonstances, être avantageuse pour la teinture en pièces.

Les *Noirs Dianile foncés FF conc. TV conc.* et *BR extra conc.* des *Farbwerke Hœchst* sont très solubles. On les emploie de la même façon que les noirs directs en teignant au bouillon en bain additionné de sel marin ou de sulfate de soude. Ces colorants étant très solubles, il est avantageux d'employer des quantités de sel un peu plus fortes. On ajoute également, spécialement lorsqu'on emploie une eau calcaire, une petite quantité de sel de soude.

La solidité aux divers agents est la même que celle des noirs directs qui se trouvent dans le commerce, la solidité à la lumière est plutôt meilleure.

Par l'action du bichromate de potasse et du sulfate de cuivre, la nuance devient un peu plus bleue, de sorte qu'en remontant en noir d'aniline on obtient des noirs nourris et d'une bonne solidité. Ces colorants conviennent également très bien à la teinture en pièces, au jigger, mais il est recommandable de teindre sans sel. Dans la pratique en emploiera les proportions suivantes :

Pour un rouleau de 6 pièces (45 kilogrammes) et 180 litres de bain

	Premier bain	Deuxième bain	Troisième bain
Noir Dianile foncé concentré	1,800 kilogr.	1,575 kilogr.	1,350 kilogr.
Soude calcinée	0,400 »	0,100 »	0,050 »

Donner 6 tours, au bouillon, rincer et sécher.

Le *Noir Thiogène M conc.* est un colorant au soufre d'une concentration double de celle des anciennes marques de ce même produit. Il fournit, lorsqu'on le teint en solution de sulfure de sodium sur fibre végétale, un noir très beau et très plein à ton neutre et d'une excellente solidité aux divers agents. Il est très soluble, ce qui le rend très intéressant pour toutes les branches de l'industrie cotonnière et surtout pour la teinture sur appareils.

Les *Farbwerke Hœchst* ont soumis à leur clientèle un fort beau carnet d'échantillons, composé des nuances obtenues avec les *couleurs basiques sur fil de coton.* Nous signalerons aussi les diverses cartes d'échantillons éditées par cette maison, faisant ressortir l'emploi de l'*hydrosulfite NF*; ces cartes ont trait aux *enlevages blancs, sur cheviotte teinte, sur teinture dianile* et à la teinture des *tissus de laine avec fils à effet de soie blancs teints en pièces.*

Les *nuances teintes sur confection pour dames*, été 1904, et les *colorants Thiogène sur filés de coton* font l'objet de cartes très complètes renfermant un grand nombre de fort jolies nuances avec tous les renseignements voulus pour leur reproduction.

Le *Vert solide de Guinée B* est un nouveau colorant pour laine livré par l'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation.* Il est très soluble et se fixe sur laine en teignant au bouillon en bain additionné de 10 % de sulfate de soude cristallisé et de 5 % d'acide sulfurique. Il égalise parfaitement et donne des nuances résistant bien aux alcalis, au lavage, au soufrage et à la lumière. Les fabricants le recommandent pour la teinture des filés de toute sorte ainsi que pour celle des étoffes, soit seul soit en combinaison avec d'autres colorants de bon unisson.

Les marques B, 4B et 6B de *Noir amido acide* sont aussi des colorants pour laine qui possèdent la propriété de conserver aux fibres végétales un blanc très pur ; ils conviennent donc parfaitement pour la teinture des étoffes de laine contenant des fils d'effets en coton, ramie, soie artificielle, etc. Ces noirs sont très solubles et donnent en bain acide des teintures unies, à nuance pleine et fleurie, résistant bien à la lumière artificielle. Ces colorants pénètrent bien et les bains s'épuisent complètement. Les teintures résistent bien au frottement, au décatissage, au repassage et à la lumière ; la solidité au lavage correspond à celle des noirs acides de la même

maison. On teint en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude.

Voici la recette de teinture recommandée par les fabricants. On monte le bain avec

Colorant	4 à 7 %
Sulfate de soude cristallisé	20 »
Acide sulfurique	3 à 4 »
ou Bisulfate de soude	7,5 à 10 »

on entre la marchandise dans le bain chauffé de 40 à 50°, on monte lentement (en 3/4 d'heure au moins) à l'ébullition et on fait bouillir 3/4 d'heure.

Pour les étoffes dures et serrées, il est bon d'augmenter encore la quantité de sulfate de soude.

La proportion d'acide sulfurique doit être calculée d'après la quantité du colorant et la concentration du bain ; pour un bain de concentration moyenne (1 à 40) il suffit d'ajouter moitié autant d'acide que de colorant, avec un minimum de 3 %; un bain plus étendu en exige un peu plus (par exemple pour un bain de 1 à 60 on augmentera la dose de 1/2 %) ; une quantité trop faible empêcherait le bain de s'épuiser. Il faut mettre avec précaution l'acide dans le bain pour ne pas risquer d'abîmer la marchandise.

Le *Noir au soufre A* également de l'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation* est une nouvelle marque des noirs de la même maison qui fournit sur coton et sur les fibres végétales un noir foncé semblable au noir d'aniline. On l'emploie exactement comme les autres noirs au soufre, seul ou en mélange. Il est facilement soluble et se prête bien à la teinture du coton mercerisé.

L'*Indigo B au soufre*, de la même maison, s'emploie aussi facilement et teint d'une manière aussi égale que le noir. Les teintures sont très solides à la lumière, au lavage et aussi au frottement à l'état sec ou à l'état humide. Elles ne perdent pas comme l'indigo ou beaucoup de ses substituts par des lavages répétés, elles gagnent plutôt en vivacité.

On emploie l'indigo B au soufre comme les autres colorants au soufre en bain additionné de sulfure de sodium. Les teintures sont encore traitées dans un bain acétique renfermant du bichromate de potasse et du sulfate de cuivre, rincées à l'eau puis en bain alcalin ou savonnées.

Pour le coton sans filé on peut remplacer le traitement aux sels métalliques par une exposition à l'air de plusieurs heures des teintures non rincées.

L'*Aktiengesellschaft* a soumis, en outre à sa clientèle un carnet d'échantillons renfermant des *nuances variées sur fils de coton résistant aux bains acides bouillants.*

Le *Brun salicine B* est un colorant brun pour laine fabriqué par la maison *Kalle et C°* de *Biebrich s/R* que l'on teint en bain acide et qui fournit par un traitement ultérieur au bichromate, des nuances d'une très grande solidité. La teinture directe donne un brun vif rougeâtre que le traitement au bichromate fait passer au brun marron foncé.

On garnit le bain de teinture à 50° avec la quantité nécessaire de colorant, 10 % de sulfate de soude et 2 à 3 % d'acide acétique; on entre la marchandise puis on chauffe à l'ébullition dans l'espace d'une demi-heure; on fait bouillir une demi-heure, on ajoute 1 à 2 % d'acide sulfurique ou 2 à 4 % de bisulfate de soude et on fait bouillir encore environ une demi-heure.

On ajoute au bain épuisé et refroidi à environ 70° 1 à 3 % de bichromate de potasse, on fait bouillir encore pendant une demi-heure et on rince.

Les teintures au *Brun salicine B* sont solides à l'acide, aux alcalis, au soufre, au décatissage, à la lumière, au frottement, au foulon et à l'eau bouillante ; la solidité au foulon en particulier est supérieure, d'après les fabricants, à celles des autres bruns au chrome. Le Brun salicine se prête surtout à la teinture de la laine en bourre, en ruban de carde et en écheveaux destinés à la fabrication de marchandises qui doivent être foulées.

La même fabrique vient de mettre en vente plusieurs nouveaux colorants noirs : les *Noirs de Biebrich brevetés 4B et B*, les *Noirs Naphtamines solides BE et GE* et le *Noir naphtamine direct FF.*

Les *Noirs de Biebrich* 4B et B sont destinés à la teinture de la laine en écheveaux et surtout à celle du drap. La marque 4B fournit un noir bleuté, tandis que la marque B donne un noir neutre. Ces noirs se distinguent par une très grande solidité et se prêtent spécialement à la teinture des chapeaux ; ils trouvent en outre une application assez étendue dans la teinture de la laine filée et en pièces et surtout pour les tissus épais. Pour teindre, on prépare le bain avec 10 % de sulfate de soude, 2 % d'acide acétique et la quantité nécessaire de colorant, on entre à 45°, on porte à l'ébullition en une demi-heure, on fait bouillir pendant une demi-heure, on ajoute 2 % d'acide sulfurique ou 5 % de bisulfate de soude et on fait bouillir encore une demi heure et on rince.

Les *Noirs naphtamines solides BE et GE* sont des colorants directs pour coton qui diazotés et développés au β-naphtol donnent de beaux noirs très solides. La nuance directe est un noir

verdâtre; la marque BE développée au β-naphtol donne un noir bleuté, la marque GE un noir foncé très solide au lavage et à la lumière. Ces colorants se prêtent à la teinture du coton en bourre, du coton filé et en pièce, ainsi que des tissus mixtes soie et coton. Les deux marques s'emploient seules ou en combinaison suivant que l'on désire un noir verdâtre ou un noir bleuâtre. On teint en bain additionné de carbonate de soude et de sulfate de soude ou de sel marin, on diazote et développe de la manière habituelle.

Voici, du reste, le procédé de teinture recommandé par les fabricants :

Teinture du coton filé sur cuve. — Proportion du bain : 15 à 20 litres par kilogramme de coton.

	Premier bain	Deuxième bain	Vieux bain
Colorant	5 %	4,25 %	4 %
Carbonate de soude calciné	2 »	1 »	0,5 »
Sulfate de soude calciné	30 »	12 »	5 »
ou Sel marin	24 »	10 »	3 »

On dissout le colorant le mieux dans de l'eau de condensation bouillante ; on ajoute cette solution au bain de teinture bouillant préalablement préparé avec la moitié de la quantité indiquée de carbonate de soude et de sel. On entre le coton débouilli, on manipule 10 à 15 minutes, on ajoute la seconde moitié de carbonate de soude et de sel, puis on manipule 3/4 d'heure au bouillon, on rince très bien et on diazote sur bain frais de la manière habituelle avec

2,5 % de nitrite de soude
7,5 » d'acide chlorhydrique.

on rince et on développe avec

1,5 % de β-naphtol dissous dans
1,5 » de soude caustique à 40° Bé.

Lorsqu'on teint sur vieux bain, il faut chauffer à ébullition avant d'ajouter le colorant préalablement dissous.

Si la teinture est faite sur appareils en bain plus court les quantités de sel sont à réduire proportionnellement au volume d'eau et suivant les indications pour la teinture du coton filé sur cuve.

On teint la mi-soie en maintenant pendant une heure près de l'ébullition le bain additionné de 25 % de sel marin, puis on rince et on opère pour le reste comme il est indiqué ci-dessus.

Enfin, le *Noir naphtamine direct FF* est un nouveau colorant substantif pour coton qui teint aussi bien en bain neutre qu'en bain alcalin et fournit un noir foncé bleuâtre. Il n'a qu'une très faible tendance à bronzer et s'emploie pour la teinture du coton en bourre, en fil et en pièce, soit sur barque ou en appareil. Ce noir est très solide à l'acide et à la lumière et contrairement à la plupart des noirs pour coton, sa nuance n'est pas changée au décatissage. Combiné aux noirs de Biebrich, le Noir naphtamine direct FF se prête très bien à la teinture des tissus mi-laine.

Pour teindre, on ajoute au bain bouillant la solution du colorant, environ 24 % de sel marin ou 30 % de sulfate de soude et, le cas échéant, 0,5 à 2 % de carbonate de soude, on entre la marchandise et on manœuvre pendant 3/4 d'heure à 1 heure près de l'ébullition, puis on rince.

Parmi les cartes d'échantillons que nous avons reçues de la maison *Kalle et Cᵒ*, à Biebrich s/R, l'une concerne les couleurs au soufre (*Thionfarben*) sur fil de coton ; nous y trouvons toutes les nuances variées que l'on peut obtenir avec ces colorants ainsi que les indications nécessaires pour reproduire la nuance désirée. Les *teintures bicolores sur mi-soie* au moyen de ces mêmes couleurs au soufre, font aussi l'objet d'un fort beau carnet. Une autre carte nous montre l'application sur velours de ces mêmes colorants au soufre ainsi que des *matières colorantes de naphtamine* qui sont diazotées sur la fibre puis développées. Les *Noirs de Biebrich brevetés* sur écheveaux cheviot et fils d'effet laine et coton ainsi que sur pièces nous sont présentés par deux cartes d'échantillons spéciales. Les *Teintures sur soie* et *sur mi-soie* obtenues avec les diverses matières colorantes fabriquées par cette maison sont présentées en un grand nombre de nuances répondant à tous les besoins. Les *Noirs pour laine* DG et DN et les *colorants solides à l'eau pour impression sur soie* intéresseront spécialement les imprimeurs.

La *fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant J.-R Geigy* livre, sous le nom de *Jaunes Erio au chrome G et 3G* deux marques de jaune au chrome pour la teinture de la laine ; la marque 3G donne un jaune verdâtre et la marque G un jaune orangé.

On teint en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 3 à 5 % d'acide sulfurique en chauffant une heure au bouillon ou sur laine chromée en bain additionné d'acide acétique. On peut aussi teindre en bain additionné d'acide acétique ou d'acide sulfurique, puis faire subir à la teinture un traitement subséquent au bichromate de potasse.

L'*Erioviridine B* est un nouveau colorant vert de la même maison. Il appartient à la série

des couleurs Erio. Il est homogène, il se dissout très bien et se fixe sur laine par la méthode ordinaire, c'est-à-dire en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 5 % d'acide sulfurique ou de 10 % de bisulfate de soude. Il égalise bien, les nuances obtenues résistent relativement bien au foulon, très bien au soufre et au frottement. L'érioviridine teint également la laine et la soie, en revanche elle ne colore pas les fils de coton.

Les nuances obtenues avec ce produit et présentées dans une carte d'échantillons sont d'un beau vert aussi bien en nuances claires avec 0,5 % de colorant qu'en nuances foncées avec 3 à 4 % de colorant.

La *Manufacture lyonnaise de matières colorantes* recommande à sa clientèle pour la teinture du papier deux colorants jaunes, le *Jaune pour papier CP* et le *Jaune pour papier ARR*. Ces produits, disent les fabricants, se distinguent par une solidité à la lumière et à l'air tout à fait remarquable, de même que par une parfaite résistance à l'action de la chaleur (calandres chaudes). Pour obtenir le maximum de rendement, il est nécessaire d'ajouter à la pâte d'abord la solution du colorant et de ne coller que lorsque le colorant est fixé sur la pâte. En colorant après collage le rendement et la vivacité sont inférieurs. Cette façon d'opérer est notamment indispensable pour le jaune pour papier ARR. Les deux produits se combinent facilement dans la pâte soit avec des couleurs diamines, soit avec des colorants acides. Si l'on emploie les colorants basiques, il faut les ajouter dans la pâte après que le jaune a été fixé.

Le *Brun noir immédiat D conc.* compte, au dire des fabricants, au nombre des marques de bruns immédiats les plus solides à la lumière et convient non seulement pour la production de nuances brun foncé intenses et de nuances modes claires, mais principalement aussi pour le piétage de bruns foncés destinés à être avivés avec des colorants basiques, tels que le Brun Bismark, la Chrysoïdine, la Safranine, etc. On obtient ainsi d'une façon simple et économique, des nuances brunes bien nourries à reflet vif et d'une solidité remarquable. On teint par la méthode habituelle en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sulfate de soude ou de sel marin.

Un traitement après teinture aux sels métalliques, dans le but d'augmenter la solidité des teintes n'est pas nécessaire ; le traitement au bichromate et sulfate de cuivre rend la nuance un peu plus foncée.

La *Manufacture lyonnaise de matières colorantes* a introduit dans le commerce plusieurs marques de bleus sous les dénominations de *Bleu pur diaminogène* N, *Bleus diaminogènes* NB, NA et 3RN. Les fabricants recommandent ces nouveaux produits comme étant particulièrement précieux à cause de leurs qualités de solidité et de la propriété qu'ils possèdent de se laisser facilement ronger. On peut les combiner entre eux et on obtient ainsi toute la gamme des bleus indigo à partir des teintes claires et vives jusqu'au bleu indigo foncé. Ces produits se prêtent également très bien à la teinture dans des appareils mécaniques.

Pour les nuances claires on teint avec addition de

1 % de carbonate de soude
et 5 à 10 % de sulfate de soude,

du poids du coton et pour les nuances foncées avec addition de

1 % de carbonate de soude
et 20 à 30 % de sulfate de soude,

en chauffant une heure au bouillon.

Pour regarnir les vieux bains, il suffit d'ajouter 1/3 à 1/4 de ces proportions.

Après teinture on rince, puis on diazote de la façon habituelle et on développe avec du β-naphtol avec addition de 1 à 2 % de carbonate de soude.

Le *Noir anthracène au chrome* 5B et le *Noir anthracène au chrome P extra*, sont deux produits de la série des couleurs anthracène de la même maison ; ils conviennent pour la teinture de la laine en bourre, des rubans peignés, des fils de laine peignée et de la laine en pièces et présentent le grand avantage de posséder outre leur bonne solidité au foulon et aux acides, une grande résistance au « potting ».

On garnit le bain avec 2 à 5 % d'acide acétique et la quantité nécessaire de colorant bien dissous. On entre à 60-80°, on chauffe au bouillon qu'on maintient pendant 1/2 à 3/4 d'heure et au bout de ce temps on épuise le bain en y ajoutant peu à peu 2 à 4 % d'acide sulfurique. On traite ensuite pendant 30 à 40 minutes en bain bouillant contenant 1 1/2 à 3 % de bichromate de potasse.

La marque 5B donne des teintes bleu-verdâtre et peut servir aussi bien pour la production directe de noirs bleuâtres que pour nuancer d'autres noirs.

La marque P extra donne un noir plein et vif se rapprochant beaucoup de la nuance du noir anthracène au chrome F.

Sous le nom de *Noirs neutres pour laine B et G*, la *Manufacture lyonnaise de matières colorantes* met en vente deux nouveaux colorants qui s'emploient en bain neutre contenant du

sulfate de soude ou du sel marin. Ces produits présentent un grand intérêt pour la teinture des tissus mixtes. En les combinant avec du Noir oxydiamine on obtient sur mi-laine des teintes bien unies et solides à la lumière ; les noirs neutres pour laine B et G teignent la laine et la soie à la même hauteur de ton, aussi bien en bain neutre qu'en bain faiblement acide et sans autres additions. La marque B donne un beau noir bleuté et la marque G un noir plus verdâtre. Les deux marques sont douées d'une bonne solidité à la lumière et au lavage.

La même maison a introduit deux nouvelles marques de *Noirs immédiats*, les marques NNR conc. et NNG conc. qui possèdent les mêmes qualités de solidité que les autres marques connues. La marque NNR est la plus rougeâtre et la plus corsée, la marque NNG est la plus verdâtre du groupe ; ces deux produits très solubles conviennent aussi bien l'un que l'autre pour toutes les branches de la teinture du coton et particulièrement pour la teinture dans les appareils mécaniques.

Le *Noir solide diamine F* serait, d'après les fabricants, le plus solide à la lumière des noirs directs. Il est même supérieur sous ce rapport aux marques connues de Noir jais diamine. Aussi ce colorant convient-il pour les différentes branches de la teinture du coton non seulement pour produire des nuances noires, mais aussi, par suite de sa propriété de bien unir, pour la teinture en gris et en nuances mode.

On teint pendant une heure au bouillon avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 20 à 30 $^0/_0$ de sel marin.

Le *Noir paradiamine B* est un colorant substantif que l'on emploie en teignant au bouillon pendant une heure avec addition de 1 $^0/_0$ de carbonate de soude et de 20 à 30 $^0/_0$ de sel marin. Il se distingue du Noir oxydiamine SA, qui est le produit s'en rapprochant le plus comme propriétés, par sa nuance plus bleutée et nourrie et par un pouvoir colorant plus fort. Le Noir paradiamine B résiste particulièrement bien, d'après les fabricants, au lustrage et à l'apprêt usités pour les fils glacés et pour les doublures. Il convient aussi très bien pour la teinture du coton en bourre et pour la teinture dans des appareils mécaniques.

Le *Jaune solide Benzo 5GL* des *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°* est un nouveau colorant substantif jaune que l'on emploie le mieux en bain additionné de phosphate de soude, de savon et de sel de Glauber. Avec 0,5 $^0/_0$ de colorant, 2 $^0/_0$ de phosphate de soude, 2 $^0/_0$ de savon et 5 $^0/_0$ de sel de Glauber, on obtient un joli jaune clair ; avec 2 $^0/_0$ de colorant et les autres substances proportionnellement augmentées, on obtient déjà un jaune nourri. Ce colorant se distingue par une grande vivacité de nuance unie à une excellente solidité à la lumière.

Le *Brun-jaune katigène GR extra* est un nouveau colorant au soufre que l'on emploie par la méthode habituelle ; les teintures directes sont solides au lavage et aux acides, mais leur solidité à la lumière n'est pas aussi bonne que celle des anciennes marques, elle peut cependant être rehaussée par un passage au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre. Ce colorant est recommandé seul ou en mélange avec les autres couleurs catigènes pour la production de bruns ou de nuances mode sur le coton sans filé, le coton filé et les pièces.

Le *Brun-rouge katigène R* donne une nuance rouge-brun et peut être employé comme le précédent ou comme fond pour les nuances Bordeaux.

Le *Brun foncé Benzo extra* est un nouveau colorant substantif que l'on emploie par la méthode ordinaire en bain concentré et bouillant additionné de sel marin ou de sel de Glauber et de carbonate de soude. Ce produit est très riche et fournit des nuances brunes très nourries. Il se prête donc bien à la production de nuances brunes bon marché.

L'*Alizarine Bordeaux brillant R* en pâte constitue un complément des marques du même nom employées dans la teinture du coton et dans l'impression. On teint le coton avec ce produit sur mordant d'alumine.

Parmi les nouveaux colorants au soufre des *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* nous signalerons le *Vert Katigène 2 G* et le *Katigène-Khaki G* extra que l'on emploie tous deux par la méthode habituelle de teinture des couleurs au soufre. Le *Vert Katigène 2 G* se distingue des autres verts au soufre par une nuance très brillante, c'est un vert jaunâtre qui sans traitement subséquent est très solide au lavage, à l'ébullition et à la lumière. Le Katigène khaki G extra complète la série des bruns et des olives, c'est un colorant très riche qui fournit déjà sans traitement subséquent, des nuances très solides. Il est cependant indiqué, lorsqu'il s'agit de teintures qui doivent résister au lavage à l'ébullition, de faire subir un traitement au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse, ce qui rend toutefois la nuance un peu plus olive.

Les *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C°* ont entrepris la fabrication du *Vert Méthylène B* colorant basique solide à la lumière et au lavage, qui en dehors de son emploi dans l'impression directe du coton et d'autres tissus peut aussi trouver des applications dans la teinture du coton en fils. Il donne sur mordant de tannin et d'antimoine un vert-bleu possédant une bonne solidité ; on peut encore l'employer avec avantage dans la teinture de la soie naturelle et de la soie artificielle ainsi que dans celle du cuir et pour la fabrication de laques vertes destinées à la lithographie.

La même maison fabrique sous le nom d'*Anthracyanines DL, BL et FL*, trois marques d'un nouveau colorant pour laine qui se distingue par une bonne égalisation et une bonne solidité à la lumière et au porter. La marque DL fournit en nuance foncée un bleu marine, la marque FL un bleu moyen, très vif et tirant sur le vert et la marque BL un bleu marine vif dans la nuance de l'indigo.

Les anthracyanines sont spécialement recommandées pour la teinture en pièces. On teint en bain bouillant additionné de 15 % de préparation à l'émétique.

L'*Anthracyanine 3FL* complète la série des anthracyanines avec lesquelles on obtient sur laine des nuances bleu marine bien égales ; la nuance de la marque 3FL est très brillante ; la solidité à la lumière est très bonne, la solidité aux alcalis, aux acides, au décatissage et au fer à repasser est bonne, en sorte que ce colorant peut être employé pour les étoffes de confection pour dames et pour les fils solides à la lumière tels qu'ils sont demandés pour les tapis, étoffes pour meubles, etc. On teint en bain bouillant additionné de 10 % de préparation d'antimoine.

Le *Bleu-Méthylène nouveau FR* est recommandé pour la teinture du papier ; il se distingue par sa facile solubilité, la pureté de sa nuance bleue et une solidité relativement bonne à la lumière, aux alcalis et aux acides. Il se fixe complètement sur la masse.

En terminant cette Revue où il a été question d'un grand nombre de nouvelles matières colorantes noires qu'il nous soit permis de signaler une intéressante publication [1] sur le *Noir* d'*Aniline* auquel ces nouveaux colorants tendent à se substituer ; nous voulons parler de la seconde édition de l'ouvrage dû à MM. E. Noelting et Lehne qui, fait avec le plus grand soin, constitue un guide utile et sûr pour tous les spécialistes en noirs d'aniline, et renferme en outre, l'histoire complète de cette importante matière colorante. Cet ouvrage accompagné de quelques cartes d'échantillons fait le plus grand honneur à ses auteurs.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude	Solution aqueuse additionnée de carbonate de soude	Solution dans l'acide sulfurique concentré
Bleu pur Diaminogène N	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre gris-bleu	Bleu	Violet et précipite	Vire légèrement au violet	Pas de changement	Bleu
Bleu Diaminogène NA	»	Poudre noire	Rouge-brun	Violet et précipite	Vire légèrement au violet, puis précipite	Se décolore	Bleu verdâtre
3 RN	»	»	Rouge-violet	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Brunit légèrement	Verdâtre
NB	»	Gris bleu	Violet-bleu	Précipite	Pas de changement	Rougit, puis se décolore légèrement	Bleu
Noir Anthracène au chrome P extra	»	Poudre noire	Rouge, légèrement violet	Brunit	Pas de changement	Pas de changement	Violet
Noir neutre pour laine B	»	Poudre brun-noir	Brun violacé	Pas de changement, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Vert et violet
G	»	»	»	»	»	»	»
Noir solide Diamine F	»	Poudre noire	Gris-bleu	Rougit, puis précipite	Devient plus foncé et bleuit	Pas de changement	Bleu verdâtre
Noir Paradiamine B	»	»	Violet-rouge	Bleuit, puis précipite	Bleuit, puis précipite	Pas de changement	Bleu-vert

(1) *Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.* — Dr E. Noelting und Dr A. Lehne. Berlin, Verlag von Julius Springer 1904.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Vert Guinée solide B	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin	Poudre vert jaune	Bleu verdâtre	Jaune	Pas de changement	Fonce	Jaune
Noir Amidoacide B	»	Poudre brune	Violet	Bleuit légèrement	Bleuit	Bleuit	Vert bleuâtre et rouge
4 B	»	»	Violet	Bleuit légèrement	Bleuit	Bleuit	Bleu vert et rouge
6 B	»	»	Bleu	Pas de changement	Verdit et se décolore	Pas de changement	Vert-bleu
Vert Katigène 2 G	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre verdâtre	Vert-jaune	Précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleuâtre
Vert Méthylène B	»	»	Vert-bleu	Pas de changement	Rougit, puis précipite	»	Vert
Bleu Méthylène nouveau F	»	Poudre grise	Violet-bleu	Bleuit	Rougit	Pas de changement	Vert jaunâtre
Alizarine-Astrol B	»	Poudre bleuâtre	Peu soluble, bleu verdâtre	Rougit	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Bleu
Noir Naphtylamine 4 BK	»	Poudre brune	Violet-bleu	Rougit	Bleuit légèrement	Pâlit	Bleu et rouge
4 B	»	»	»	»	»	»	»
Brun Salicine B	Kalle et C°, Biebrich-s/R.	Poudre brune	Brun-jaune	Pas de changement, puis précipite	Rougit légèrement	Pas de changement	Brun-rouge
Noir de Biebrich breveté B	»	»	Brun verdâtre	Violet	Vire légèrement au violet-bleu	Pas de changement	Bleu et violet
4 B	»	»	Bleu	Rougit légèrement	Pas de changement	Verdit légèrement	Bleu verdâtre et rouge
Noir Naphtamine solide BE	»	Poudre noir-brun	Bleu	Rougit et se décolore	Rougit légèrement	Pas de changement	Bleu
GE	»	Poudre brune	Vert	Bleuit et se décolore	Rougit	Pas de changement, puis se décolore	Bleu et violet
FF	»	Poudre brun-noir	Violet-rouge	Bleuit et précipite	Rougit légèrement et précipite	Pas de changement	Brun-rouge

QUELQUES OBSERVATIONS SUR L'ANALYSE DES GLYCÉRINES

Par **M. Taurel**

Les lessives glycérineuses brutes et tout spécialement celles provenant des savonneries, que l'on désigne sous le nom de « Glycérines de lessives », contiennent toutes les impuretés des matières grasses d'où elles proviennent, jointes à celles des alcalis qui ont servi à la saponification. Il s'en suit, qu'elles présentent une composition très complexe, plus variable que l'on ne croît généralement, et qui n'est pas sans influence sur la précision des dosages auxquels elles sont soumises.

Dans les lignes qui vont suivre je m'efforcerai de signaler quelques-unes des causes d'erreur provenant de ces impuretés, et les moyens de les éviter dans la mesure du possible.

Dosage de la glycérine

La méthode la plus généralement employée pour ce dosage, principalement en France, est celle de Hehner, par oxydation, en milieu sulfurique, au moyen d'une quantité mesurée et en excès de bi-chromate de potasse, et dosage subséquent de cet excès. De la quantité de bi-chromate utilisée pour cette oxydation, on déduit la proportion de glycérine. Ce procédé, s'il n'a pas la valeur théorique de celui de Benedikt, est le plus simple, le plus rapide et celui qui laisse le moins de place aux chances d'erreur. Avec de la glycérine pure, c'est-à-dire ne contenant pas d'autres impuretés que de l'eau, il donne des résultats d'une exactitude rigoureuse, qui sont facilement obtenus et avec une concordance parfaite par tous les chimistes en possession du même échantillon. Il n'en est plus toujours de même pour les lessives commerciales. Ces différences ne peuvent donc provenir que du rôle des impuretés, dont l'influence est plus ou moins arrêtée par les très légères modifications apportées par chaque chimiste dans la pratique de l'analyse.

Avant d'être soumise à l'oxydation, la prise d'essai de glycérine est déféquée, c'est-à-dire épurée de toute substance pouvant avoir une action réductrice sur le bi-chromate de potasse, dans les conditions de l'essai. Cette défécation est obtenue, suivant les indications de Hehner, par l'addition d'un peu d'une solution d'acétate basique de plomb, qui forme une laque insoluble avec la plupart des matières organiques étrangères, et précipite les sulfures, les hyposulfites. les sulfites et une bonne partie des chlorures, certains ajoutent aussi un peu d'oxyde ou de carbonate d'argent dans ce dernier but, mais cela ne m'a pas paru indispensable. Aucun auteur, à ma connaissance, n'a précisé quelle devait être la basicité de cet acétate. On se sert généralement de celui préparé suivant la formule du Codex et connu en pharmacie sous le nom d'extrait de Saturne. Cette préférence est due à l'usage ancien de cette préparation pour les défécations analogues, notamment celle des sucres, et aussi à ce que par suite de son emploi en médecine, cette solution se trouve facilement toute préparée dans le commerce.

A la suite de quelques résultats divergents obtenus dans l'essai de lessives glycérineuses très impures, j'ai cru trouver dans un acétate plus basique un déféquant plus puissant. J'étais persuadé que le chiffre le plus faible était le plus près de la vérité, les chiffres forts ne provenant que du dosage comme glycérine de quelque impureté échappée à la défécation. Avec un acétate tribasique, obtenu en faisant bouillir une dissolution de 189,5 gr. d'acétate neutre avec 223 grammes de litharge jusqu'à dissolution de cette dernière, j'obtins des différences en moins atteignant jusqu'à 4 % pour certaines lessives. Je préparais alors une solution de glycérine pure que j'additionnais de quelques impuretés minérales, sulfate de soude, chlorure de sodium, hyposulfite de soude, sulfure de sodium, et je titrais comparativement, après avoir déféqué soit avec l'acétate du Codex, soit avec l'acétate tribasique ; j'obtins exactement le même résultat. Les impuretés de cette sorte n'étaient donc pas la cause des différences observées. Restaient les matières organiques. Je traitais à l'ébullition un peu de tourteau de graines oléagineuses par une lessive de soude caustique, et j'additionnais de cette solution une quantité déterminée de glycérine pure. Je déféquais comparativement par les deux acétates. J'obtins ainsi des résultats très différents entre eux, et surtout absolument opposés à mon attente. Au lieu d'un chiffre plus fort que la quantité de glycérine existant, quantité qui m'était donnée par un essai direct sur la solution aqueuse sans l'introduction d'aucune substance étrangère ni d'aucun déféquant, j'obtins, avec l'acétate pharmaceutique, un résultat plus faible, et avec l'acétate tribasique, un chiffre encore plus faible que celui de l'acétate pharmaceutique. Je répétais un grand nombre de fois ces expériences, qui se trouvèrent chaque fois confirmées. J'arrivais alors à une conception toute différente du phénomène primitivement observé. Il se formait évidemment, lorsque l'acétate employé atteignait un certain degré de basicité, une combinaison de glycérine insoluble, ou du moins peu soluble, qui occasionnait dans la solution une perte de la substance à doser. Dans les essais précédents l'addition d'un peu de soude caustique contenue dans l'extrait de tourteau augmentait la basicité de mon acétate pharmaceutique et le chiffre plus

faible que la vérité obtenu dans ce cas était dû à la même cause. Je fis un autre essai en neutralisant ma prise d'essai de glycérine additionnée d'extrait alcalin de tourteau, avant d'ajouter l'acétate pharmaceutique, et j'obtins sensiblement le chiffre réel de la glycérine existante. Je pris alors une lessive glycérineuse très impure : cette lessive titrait encore 10° alcalimétriques et devait contenir de 30 à 35 % de glycérine. Je neutralisais ma prise d'essai, je déféquais à l'acétate pharmaceutique et je titrais. J'obtins 34,75 % de glycérine. Je fis un deuxième essais sans neutraliser, qui me donna seulement 32,25 %. Un de mes confrères analysant la même glycérine, mais opérant en solution plus étendue, trouva 33,60 %. Recueillant alors le précipité de plomb, obtenu avec la lessive neutralisée, je le lavais, jusqu'à ce que le liquide filtré ne contint plus de glycérine, puis le traitais par une dissolution de soude caustique. Je divisais en deux parties le liquide obtenu, et ajoutais dans chaque, un même volume de la solution titrée de glycérine pure. Je neutralisais l'une, laissais l'autre alcaline et déféquais les deux par le même acétate pharmaceutique, l'essai neutralisé me donna le chiffre exact, et l'essai alcalin 1,20 % de moins. Je déféquais alors, après neutralisation, la glycérine pure additionnée, soit d'extrait de tourteau, soit d'extrait de glycérine brute, avec l'acétate neutre et avec de l'acétate tribasique. J'obtins ainsi dans les deux cas avec l'acétate neutre un résultat plus fort et avec l'acétate tribasique, un résultat plus faible que la vérité. Le déféquant normal se rapprochait donc de l'acétate pharmaceutique employé en liqueur neutre.

Mais la formule du Codex ne correspond pas à une individualité chimique précise. Si l'on combine en effet 3 parties d'acétate neutre avec une partie de litharge, on ne peut obtenir qu'un mélange d'acétate sesqui-basique et d'un peu d'acétate bi-basique. Il paraissait donc tout indiqué d'essayer une combinaison définie, l'acétate bi-basique, par exemple. D'un autre côté, en opérant soit à chaud comme l'indique le Codex, soit par macération prolongée à froid, comme font quelques pharmaciens, on obtient toujours un dépôt plus ou moins abondant, et par suite la composition du liquide se trouve toute différente de celle qu'on croît lui donner. Cette variabilité est encore augmentée si l'on opère la combinaison par voie sèche, en fondant l'acétate neutre additionné de litharge dans son eau de cristallisation : on a alors presque toujours une perte en acide acétique qui vient modifier dans un autre sens le résultat.

Il est plus simple et plus facile de faire une dissolution d'acétate neutre et d'y ajouter la quantité de soude caustique nécessaire pour atteindre la basicité voulue. L'opération se fait ainsi facilement, sûrement et rapidement à froid, sans dépôt autre que celui rendu inévitable par la présence d'un peu de carbonate de soude dans la soude caustique employée. En employant un acétate ainsi préparé et suivant une formule exactement bi-basique, c'est-à-dire un équivalent d'acétate neutre additionné de un demi équivalent de soude caustique, j'ai obtenu dans la répétition des essais signalés plus haut, avec une quantité connue de glycérine pure additionnée des diverses impuretés qu'elle peut contenir, et après neutralisation de l'alcali libre, des résultats aussi rapprochés que possible de la vérité.

Quelle est la nature de la combinaison insoluble de glycérine qui se forme en présence d'un acétate très basique ou d'un excès d'alcalis, ce qui revient au même, et de certaines matières organiques contenues dans les lessives, et provenant vraisemblablement des débris de graines et de mucilages, entraînés dans les huiles saponifiées? Est-ce un glycéro-pectate, un glycéro-tannate de plomb? Le tannin, ajouté à la glycérine pure, m'a bien occasionné en présence d'alcalis une perte semblable. Il y a là une détermination intéressante, mais plutôt théorique, que je n'ai pas encore eu le loisir d'entreprendre.

La conclusion pratique qui se dégage des faits que je viens de signaler, est qu'il faut opérer la défécation avec un acétate bibasique, après avoir neutralisé la solution de glycérine, si elle n'est pas déjà neutre comme les glycérines réactionnées. Faute de quoi on s'exposera à obtenir des résultats trop forts ou trop faibles, suivant que la basicité totale, c'est-à-dire y compris celle de l'alcalis libre contenu dans la lessive glycérineuse, sera plus petite ou plus grande que celle d'un acétate bi-basique, et cela dans une mesure variable suivant le quantum d'impuretés contenues et leur nature. En cas de basicité trop grande, la perte sera d'autant plus forte que l'on opérera en solution plus concentrée.

Voici comment j'opère cette neutralisation : après avoir introduit dans le ballon jaugé ma pesée de lessive glycérineuse, et l'avoir étendue de 30-40 centimètres cubes d'acide acétique d'eau, je laisse tomber un morceau de papier de tournesol, et je neutralise avec une solution étendue d'acide acétique. Dès que le papier a viré légèrement, j'ajoute une pincée de bi-carbonate de soude de manière à le faire revenir au bleu, et je verse mon acétate bi-basique.

Il est une autre cause d'erreur dont on ne tient généralement aucun compte, c'est celle occasionnée par l'excès d'acétate de plomb restant dans la solution de glycérine. Bon nombre de chimistes prennent un volume de la solution déféquée de glycérine, l'introduisent dans le vase qui leur sert pour l'oxydation, puis ajoutent le volume voulu de la liqueur de bi-chromate, et finalement l'acide sulfurique nécessaire à la réaction. En opérant ainsi, à mesure que la liqueur de bi-

chromate coule dans la solution de glycérine tenant un excès d'acétate de plomb, il se forme, en même temps que du sulfate de plomb provenant de l'acide sulfurique contenu dans la liqueur (suivant la formule de Hehner), du bichromate de plomb qui est ensuite très difficilement décomposé par l'acide sulfurique ajouté en excès : il s'en suit que l'on immobilise ainsi une certaine quantité de bi-chromate qui est comptée comme glycérine. Si l'on veut en acquérir la preuve, il suffira de faire deux titrages d'une même solution déféquée de glycérine, l'un en précipitant d'abord l'excès de plomb, l'autre sans précipitation préalable, et de recueillir ensuite le précipité de sulfate de plomb de ce dernier essai. On lavera ce précipité, on le dissoudra dans la soude caustique, on acidifiera la solution par l'acide sulfurique et l'on titrera l'acide chromique mis en liberté, par la liqueur de fer. Le résultat de ce titrage sera exactement égal à la différence trouvée entre les deux essais. Cette différence, variable suivant l'excès d'acétate de plomb, atteint ordinairement 0,40 à 0,50 $^0/_0$ et peut dépasser 1 $^0/_0$. Pour éviter cette cause d'erreur, il suffit de verser, dans le volume de solution de glycérine déféquée, prélevé pour l'oxydation, quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, ou d'une dissolution de sulfate de soude pur, avant d'ajouter la liqueur de bi-chromate.

Une précaution indispensable est de faire l'oxydation dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, ou plus simplement recouvert d'un verre de montre ou d'un petit entonnoir, et jamais dans une capsule ouverte. Indépendamment des chances de chûte de matières étrangères qu'elle présente pendant l'oxydation, cette dernière pratique a l'inconvénient de permettre la concentration du liquide. Quand celle-ci atteint un certain point les chlorures qui ont échappé à l'acétate de plomb réagissent sur le bichromate et l'essai est faussé. En dehors des chlorures, il semblerait y avoir dans certaines lessives une substance qui évidemment n'est pas de la glycérine, peut-être un produit de déshydratation de cette dernière, et qui échappant à l'action de l'acétate de plomb n'est oxydée qu'en solution très concentrée. D'un autre côté quand la réaction est très rapide, il paraît se dégager quelquefois des produits d'oxydation incomplète de la glycérine. Ces produits sont alors retenus par le col du ballon et le verre de montre et retombent dans le milieu oxydant, ce qui ne peut avoir lieu si l'on opère dans un vase bas et découvert.

En résumé, dans le dosage de la glycérine, il est nécessaire, pour éviter des erreurs notables aussi bien dans un sens que dans l'autre :

1° De neutraliser la prise d'essai avant la défécation quand la lessive n'est pas déjà neutre ;

2° D'employer pour cette défécation un acétate de plomb d'une basicité comprise entre celle de l'acétate sesquibasique et celle de l'acétate bibasique, et de préférence l'acétate bibasique.

3° De précipiter l'excès d'acétate avant l'addition de la liqueur de bi-chromate ;

4° D'opérer l'oxydation dans un vase permettant la recondensation et le retour en présence de l'excès de bi-chromate, de la vapeur d'eau et des corps qu'elle a pu entraîner.

Dans la plupart des essais de glycérine la quantité de chlorures qui échappe à l'acétate de plomb est insuffisante pour apporter une perturbation appréciable dans le dosage. Toutefois, lorsqu'on opère sur des lessives très pauvres et chargées de sels, telles que celles désignées sous le nom de petites eaux de savonnerie, on constate un dégagement de chlore et l'essai se trouve faussé, dans une proportion qu'il est difficile d'apprécier à première vue.

Pour éviter cette cause d'erreur, il suffit de recueillir le chlore, qui peut se dégager, dans une solution réductrice, que l'on fera ensuite intervenir dans le titrage de l'excès de bichromate. J'emploie pour cela une liqueur contenant 7,570 gr. d'acide arsénieux. en solution alcaline, dans un litre d'eau, 10 centimètres cubes de cette liqueur réduisent 1 centimètre cube de la liqueur de bichromate de Hehner. J'introduis un volume déterminé de cette liqueur dans un tube barboteur de Mitscherlich, disposé pour être fixé à l'orifice de la fiole, qui me sert pour l'oxydation. J'ajoute, au volume de liqueur de bi-chromate employé, le volume correspondant à la liqueur arsénieuse, je laisse couler l'acide sulfurique contre les parois de la fiole, de manière à éviter un mélange immédiat, j'adapte le tube de Mitscherlich et j'opère alors lentement le mélange par une agitation modérée. Au moyen de cet artifice, on peut éviter le long séjour au bain-marie, et chauffer directement à feu nu. L'oxydation est alors terminée en quelques minutes. A ce moment, après un refroidissement de quelques instants, je mélange le liquide du tube barboteur avec le résidu de l'oxydation, et je titre l'excès de bichromate, sans avoir à tenir compte ni de la liqueur arsénieuse, ni de la quantité de bichromate que j'ai ajouté pour lui faire équilibre.

Appréciation des sulfures

Les lessives glycérineuses à 80 $^0/_0$ de glycérine, qui ont été soumises à la réaction, ne contiennent, à côté de quantités variables et relativement importantes d'hyposulfites et autres composés oxygénés de soufre, que des traces de sulfures. Il n'en est pas toujours de même pour les lessives à plus bas titre, qui n'ont subi aucune épuration préalable. Dans ce cas, on procède à un dosage, suivant les méthodes connues.

Pour reconnaître et apprécier les traces de sulfures, on traite généralement par un acide quel-

ques grammes de glycérine, étendue d'eau, dans une fiole, dont on recouvre l'orifice avec un papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb. Si l'on emploie l'acide sulfurique on obtient toujours, en présence des hyposulfites, un dégagement sulfuré. L'acide chlorhydrique ne donne rien à froid, mais si la température du liquide atteint seulement 50°, il se produit aussi la même réaction. L'acide acétique permet d'atteindre 80° ou 90° au plus : si l'on dépasse cette température le papier de plomb noircira encore.

On devra donc bien se garder de chauffer, employer de l'acide chlorhydrique, ou mieux acétique, et ajouter seulement pour faciliter le dégagement, un fragment de marbre, après avoir toutefois, comme dans tous les cas analogues, contrôlé les réactifs par un essai à blanc.

Recherche de l'arsenic

Elle se fait, le plus souvent, par la méthode de Gutzeit modifiée par Vulpuis, telle que Demoussy l'a décrite dans le deuxième supplément du dictionnaire de Wurtz. Ce procédé est presque aussi sensible que celui de Marsh, mais il peut donner lieu à une erreur grave, quand il est employé sans précautions spéciales, en présence de composés sulfurés autres que des sulfates, provenant soit du zinc, soit de la glycérine essayée. Dans ce cas il se forme toujours un peu d'hydrogène sulfuré. Or si la quantité d'hydrogène sulfuré dégagé est en proportion importante, la tache sur le papier au bi-chlorure est noire, masque celle de l'arsenic mais ne peut être confondue avec elle ; si au contraire elle est faible, la tache est jaune et d'une nuance tout-à-fait semblable à celle de l'arsenic, la confusion est alors inévitable.

Dans le but de fixer le soufre, quelques chimistes, s'appuyant, un peu à tort, sur une indication de Demoussy dans l'article ci-dessus, ajoutent de la liqueur d'iode jusqu'à coloration bleue du papier d'amidon ; ils oublient que les lessives glycérineuses contiennent surtout le soufre à l'état d'hyposulfite, que l'iode ne transforme pas en sulfate, mais seulement en tétrathionate. Or les tétrathionates, traités par le zinc en liqueur acide, dégagent de l'hydrogène sulfuré, comme il est facile de s'en rendre compte. Il est donc indispensable, si l'on veut éliminer le soufre réductible par peroxydation, d'employer un oxydant plus énergique que l'iode, tel que le chlore, le brôme, sous forme d'hypochlorite ou d'hypobromite ou mieux encore de permanganate de potasse. L'oxydation se fait très bien en liqueur alcaline, on ajoute de l'oxydant jusqu'à ce qu'une goutte du liquide mise en contact avec une goutte d'une solution d'iodure amidonné, acidifiée par l'acide acétique, donne la coloration bleue caractéristique. On acidifie alors par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir pour chasser les vapeurs de chlore, on laisse refroidir et l'on peut alors rechercher l'arsenic. On peut aussi se contenter de retenir l'hydrogène sulfuré, en faisant barboter l'hydrogène dans une solution d'acétate de plomb avant de le faire arriver en contact avec du papier au bichorure des mercure, mais l'on s'expose ainsi, comme on sait, à avoir une partie de l'arsenic retenue dans le ballon de dégagement, sous forme de sulfure d'arsenic.

Le procédé par peroxydation est donc préférable. Toutefois, comme il est impossible de peroxyder le soufre qui est presque toujours contenu dans le zinc dit pur, il est prudent d'employer simultanément les deux procédés ; ce qui donne alors toute sécurité.

L'antimoine donne sur le papier mercurique, une tache gris-noir ne présentant à aucun moment la teinte jaune de celle de l'arsenic, on ne peut donc la confondre avec elle.

Le phosphore, à l'état d'acide phosphorique, ne donne rien.

On peut, par ce procédé, déterminer, avec une approximation suffisante, entre quelles limites se trouve la teneur d'un échantillon en arsenic.

Si, dans une fiole de 250 centimètres cubes de capacité environ, on introduit 2 grammes de zinc, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, tous deux exempts d'arsenic, et une solution de la glycérine à essayer diluée de manière à ce que le volume total soit d'environ 50 centimètres cubes, après avoir pris les précautions nécessaires pour éviter la cause d'erreur par l'hydrogène sulfuré ; si l'on coiffe alors l'orifice de la fiole avec un papier imbibé d'une solution de bichlorure de mercure, un centième de milligramme d'arsenic sera décélé par l'apparition, au bout de 7-8 minutes, d'une tache jaune très faible, mais nettement perceptible, qui ne s'accroîtra pas après un quart d'heure de dégagement. C'est là, à peu près, la limite de sensibilité du procédé, dans les conditions que je viens d'indiquer. Il suffira donc, pour obtenir la détermination cherchée, de faire plusieurs essais, en employant des quantités de glycérine de plus en plus fortes jusqu'à ce que l'on obtienne la tache caractéristique, la teneur en arsenic sera déduite de la quantité employée dans les deux derniers essais, l'un n'ayant pas donné de tache perceptible et l'autre l'ayant donné.

Actuellement les distillateurs de glycérine ont tendance à refuser les lessives glycérineuses arsenicales, dont l'épuration est difficile. Mais ils ne peuvent guère exiger l'absence totale de toute trace d'arsenic, dans une matière aussi chargée d'impuretés d'origines diverses que les glycérines brutes. Il est donc probable que, après entente avec leurs vendeurs, ils en viendront à fixer une teneur maxima, au-delà de laquelle la marchandise pourra être refusée. Il sera alors facile de calculer le poids de glycérine qui devra être employé dans l'essai ci-dessus, pour que l'apparition de la tache caractéristique indique nettement que la tolérance a été dépassée.

Marseille, 1er Juin 1904

RÉSINES

Sur la colophane d'Amérique.

Par MM. **A. Tschirch** et **B. Studer.**

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXLI, p. 495-522, octobre 1903.)

Les pays de production industrielle de la colophane et de l'essence de térébenthine sont : l'Amérique, la France, la Russie, le Portugal, l'Espagne et l'Autriche. Mais les deux premiers seuls sont le siège d'une production considérable, et encore la part de la France est-elle très faible par rapport à l'énorme production des Etats-Unis.

Les nombres ci-après ([1]), qui sont relatifs à la production de l'essence de térébenthine, peuvent renseigner aussi sur l'importance relative de la production de la colophane dans ces divers pays. Les Etats-Unis ont produit, en 1897, 67 500 tonnes d'essence de térébenthine, dont 50 400 tonnes ont été exportées. La colophane française est principalement consommée en France, car l'importation de produits résineux étrangers y est rendue à peu près impossible. La France, spécialement le département des Landes, a exporté en 1897 1 938 tonnes d'essence. La production de la Russie et celle de l'Autriche ne jouent aucun rôle dans l'industrie : les colophanes correspondantes paraissent rarement sur les marchés européens. Vèzes ([2]) donne les indications suivantes sur la production annuelle de la colophane : Amérique, 200 000 tonnes; France, 55 000 tonnes ; Espagne centrale, 2 000 tonnes.

Les recherches ci-après relatées ont porté exclusivement sur de la colophane d'origine américaine.

Parmi les conifères qui la fournissent, deux surtout sont, d'après les recherches de Mohr, particulièrement importants ; c'est le mélange de leurs térébenthines qui est généralement soumis à la distillation :

1° Pinus australis Michaux = Pinus palustris Müll, Longleaf Pine. Pousse dans les terrains secs.

2° Pinus heterophylla Elb. = Cuban Pine. Pousse dans les terrains humides. Beaucoup moins abondant que le précédent.

En outre, les variétés suivantes sont quelquefois exploitées :

Pinus echinata, Shortleaf Pine ;

Pinus tœda, Loblolly Pine ;

Pinus scropita, Pond Pine ;

mais ces arbres n'ont pas d'importance au point de vue de la grande industrie.

Ces conifères recouvrent une grande partie du sol des Etats du Sud et de l'Est de l'Amérique du Nord : Caroline du Nord, Caroline du Sud, Géorgie, Alabama, Virginie, surtout la Floride.

La térébenthine qui en est extraite est généralement distillée sur place dans de grandes cornues de cuivre, avec injection de vapeur, et les produits (essence, colophane) sont envoyés de là aux ports d'embarquement : Wilmington (Caroline du Nord), Savannah (Géorgie), Mobile (Alabama).

D'après Flückiger ([3]), la grande industrie résinière a commencé dans une partie de la Caroline du Nord dès le XVIIe siècle. L'introduction de la colophane américaine en Allemagne paraît avoir commencé à la fin du premier quart du dernier siècle.

Le mode de récolte de la térébenthine est assez différent de celui que l'on emploie en France. On creuse une cavité (box) dans le tronc de l'arbre, et c'est là que s'écoule la térébenthine provenant de la blessure qui surmonte cette cavité. Cette méthode tend à être remplacée aujourd'hui par une autre, proposée par Ch. H. Herty ([4]) et imitée de la méthode française ; cette méthode, caractérisée par l'emploi d'un récipient mobile, présente des avantages si incontestables (rendement supérieur de 23 %, plus de rupture des troncs par le vent), que l'on peut s'attendre à la voir bientôt se substituer complètement à l'ancienne.

Nous ne citons pas ici l'importante bibliographie chimique de la colophane américaine, parce qu'on la trouvera dans A. Tschirch « Die Harze und die Harzbehälter », Bornträger, 1900 ; dans Vèzes, « Revue des progrès réalisés dans l'étude chimique de la colophane », *Moniteur scientifique*, t. XVI, p. 339 et 426, 1902 ; et dans la thèse de B. Studer.

Matière première

La matière première employée dans ces recherches nous a été fournie par la maison Cœsar et Loretz, de Halle, et garantie de provenance américaine.

C'étaient des fragments jaune clair, de grosseur variable entre celle d'une noix et celle du poing, et qui, par leur transparence, rappelaient le succin. La surface de ces fragments était parsemée d'une poussière blanche. Leur solution alcoolique était très faiblement colorée en jaune.

Ils étaient totalement solubles dans l'éther, l'alcool éthylique, méthylique ou amylique, le benzol, le chloroforme, l'essence de térébenthine, le toluol, le sulfure de carbone. Comme Henriques et Fahrion

(1) *Die Œther. Oele*, par E. Gildemeister et F. Hoffmann, p. 307 et ss.
(2) *Moniteur scientifique*, 1er mai 1902, p. 339.
(3) Flückiger. — *Pharmacognosie*, p. 107.
(4) Ch. H. Herty. — *A new method of Turpentin Orcharding*, Washington, 1903.

ont basé une nouvelle méthode de recherches sur la solubilité ou l'insolubilité dans l'éther de pétrole, nous avons aussi déterminé la solubilité dans ce dissolvant de diverses sortes de colophane. On en trouvera plus loin les résultats. Une partie de la matière première nous a été fournie par le Dr Rossbach, que nous remercions ici de son obligeance. Le poids spécifique de la colophane étudiée était de 1,090 à 15°. Sa solution alcoolique était acide.

L'étude de la colophane américaine a été entreprise depuis quelques années par M. Casimir Hager; malheureusement, diverses circonstances l'ont obligé à abandonner ce travail. Il a bien voulu nous communiquer ses résultats.

Il a opéré sur 13 échantillons différents de colophane, dont il a déterminé très soigneusement les indices d'acide et de saponification. Il nous a aussi remis une certaine quantité d'acides bruts, extraits par lui de ces échantillons, ce qui nous a épargné un certain travail, bien que nous ayons dû reprendre les recherches *ab ovo*.

Le tableau ci-après résume les résultats de Hager. On y verra : 1° qu'en général les colophanes foncées donnent des indices d'acide plus élevés que les colophanes claires, sans cependant donner d'indices d'éther plus élevés ; 2° que la couleur de la colophane n'a que peu de relations avec sa solubilité ou son insolubilité dans l'éther de pétrole.

Echantillon étudié	Indice d'acide (titration directe)		Indice de saponification		Indice d'acide (titration indirecte)		Portion insoluble dans l'éther de pétrole °/o
	Volumes de KOH (c. cubes)	Indice d'acide	Volumes de SO^4H^2 (c. cubes)	Indice de saponification	Volumes de SO^4H^2 (c. cubes)	Indice d'acide	
1. Resina pini palustris de Georgie	5,2	146,01	19,4	157,24	—	—	—
2. Resina pini palustris datant de 1897	5,3	148,82	19,1	165,67	—	—	—
3. Colophane Rossbach, marque WW (jaune clair).	5,6	157,24	18,9	171,28	—	—	3,7
4. Colophane Cæsar et Loretz jaune (poudre, fraiche).	5,7	160,06	18,7	176,96	18,4 17,9 18,6	185,36 (1) 199,36 179,71	9,3
La même, vieille . .	5,1	143,20 (1)	17,99	196,28	—	—	69,0
5. Colophane Gehe et Cie, brun clair	5,95	167,07	18,9	171,28	18,0 19,1 19,0	196,56 165,67 168,48	—
6. Colophane Rossbach, marque G, brune	5,6	157,24 (1)	18,4	185,32 (1)	—	—	—
7. Colophane Brückner, Lampe et Cie	4,85	136,18	18,6	179,71	—	—	—
8. Colophane Rossbach, marque H, brun clair . .	5,7	160,05	18,9	171,28	—	—	—
9. Colophane Rossbach, marque G, brun clair . .	5,6	157,24	18,9	171,28	—	—	—
10. Colophane Rossbach, marque F, brune	5,9	165,67	18,6	179,71	—	—	—
11. Colophane Rossbach, marque E, brun clair (poudre, fraiche)	5,7	160,05	19,0	168,48	—	—	3,9
La même, vieille . .	5,15	145,28 (1)	17,92	199,24 (1)	—	—	34,0
12. Colophane von Haaf, brun foncé	6,0	168,48	18,7	176,90	17,2 17,8 19,6	219,02 202,17 151,63	3,3
13. Colophane provenant de Chicago (brune) . . .	5,6	157,24	18,8 (1)	173,60	17,7 (1) 18,25 (1)	205,24 189,00	—

M. Hager, auquel sont dus les résultats qui précèdent, donne les indications suivantes sur ses méthodes de mesure.

« Elles ont été faites en opérant chaque fois sur 1 gramme de résine, au moyen d'une solution alcoolique de potasse N/2.

« En ce qui concerne la détermination de l'indice d'acide par titration indirecte, elle a été faite comme l'indique Dieterich dans son « Analyse der Harze » ; elle n'a été essayée que pour trois échantillons distincts de résine. Pour chaque échantillon, il a été fait trois mesures, qui, bien que faites dans des conditions identiques, ont donné des résultats discordants. La détermination de l'indice d'acide par voie indirecte, comme l'indique Dieterich, paraît donc sans utilité.

« Chaque détermination d'indice d'acide ou d'indice de saponification est la moyenne de deux mesures concordantes.

(1) Nombres rectifiés, ceux indiqués dans le texte allemand étant manifestement inexacts. M. V.

« Des essais répétés ont montré que la durée de chauffe n'a aucune importance dans la mesure de l'indice de saponification. Une ébullition prolongée pendant 1/2 heure, 1 heure ou 2 heures, au bain de vapeur avec un réfrigérant ascendant, fournit les mêmes nombres qu'une courte ébullition. Dès lors, on a pu opérer par la méthode rapide ci-après : 1 gramme de colophane est dissous dans 10 centimètres cubes d'alcool, traité par 25 centimètres cubes de potasse alcoolique N/2, porté à l'ébullition pendant quelques instants et titré aussitôt avec une solution aqueuse d'acide sulfurique N/2, la phtaléine servant d'indicateur ».

Les essais de dissolution dans l'éther de pétrole qui figurent dans le même tableau ont été faits par nous en pesant exactement de 4 à 5 grammes de colophane très finement pulvérisée, en ajoutant de l'éther de pétrole froid et en laissant digérer le tout pendant plusieurs jours dans un vase fermé, en agitant fréquemment. La liqueur était ensuite filtrée, le résidu était bien lavé sur le filtre avec du nouvel éther de pétrole, puis séché à 100° et pesé, le filtre ayant été taré au préalable. Cette dessiccation à 100° doit être longtemps prolongée, ces résidus insolubles retenant énergiquement un peu d'éther de pétrole.

Les échantillons dénommés « vieille poudre », par opposition à la « poudre fraîche », sont ceux qui ont été obtenus en passant au tamis nos provisions de matière première. Ces poudres avaient subi, dans cet état, le contact de l'air pendant plus d'une année ; ce sont eux aussi qui ont donné une très forte proportion de produit insoluble dans l'éther de pétrole.

Principe amer

La colophane possède un goût amer et aromatique ; nous avons isolé la substance à laquelle elle doit ce goût en la faisant bouillir avec de l'eau. Dès 70°, la colophane se ramollit et forme, au fond du vase, une masse brune visqueuse. L'eau qui la surnage est transparente, mais colorée en brun ; évaporée à sec, elle laisse un résidu brun, au goût très amer, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, et paraissant incristallisable comme les matières amères extraites des autres résines. Il a une réaction neutre, et fournit avec le chlorure ferrique, l'acétate de plomb et le tannin, les réactions caractéristiques des matières amères.

Méthode de recherche

La méthode employée dans ces recherches est celle qui a servi déjà à Tschirch et à ses élèves dans leurs études antérieures sur les autres résines : extraction systématique de la solution éthérée de la résine par des solutions aqueuses de carbonate d'ammonium, de carbonate de sodium et de potasse caustique, jusqu'à ce qu'elle ne cède plus aucun produit acide à ces solutions alcalines.

Nous avons opéré sur 500 grammes de colophane concassée. La solution éthérée de cette matière a été filtrée dans un entonnoir à séparation de 5 litres : il est resté sur le filtre environ 0,5 gr., soit 0,1 %, d'impuretés (sable et menus fragments de bois).

Les extractions ont ensuite été faites avec des solutions de carbonate d'ammonium à 1 %, puis de carbonate de sodium à 1 %, enfin de potasse caustique à 1 % et à 10 %. Chaque changement de réactif alcalin était précédé d'un lavage à l'eau pour enlever à la solution éthérée les dernières traces du réactif précédent.

Le résidu de ces extractions aux alcalis a enfin été débarrassé d'éther par distillation, et traité en vue de l'obtention du résène (voir plus loin).

Détail des recherches. — I. Acides résiniques

A. *Extractions par le carbonate d'ammonium.* — Les auteurs qui ont précédemment employé cette méthode n'ont généralement pas effectué plus de 150 extractions par le carbonate d'ammonium, tout l'acide soluble dans ce réactif étant éliminé à ce moment. Seul Hager a observé que les extractions peuvent être poussées jusqu'au delà de la 200ᵉ sans que la dernière épuise complètement la solution éthérée. Nous nous sommes efforcés de parvenir, par un nombre suffisant d'opérations, à un épuisement complet ; malheureusement, le manque de temps ne nous a pas permis de réaliser ce dessein d'une façon parfaite.

Nous avons donc agité avec soin la solution éthérée avec une solution de carbonate d'ammonium à 1 %, de manière à émulsionner le mélange aussi complètement que possible. Après séparation complète des deux couches (ce qui, au début, exige un jour, et moins de temps ensuite, parce que la séparation est d'autant plus rapide qu'il y a moins d'éther dans le mélange), la couche aqueuse inférieure est décantée dans une capsule de porcelaine, et chauffée au bain-marie jusqu'à élimination complète de l'éther. Après refroidissement, on la filtre sur de la ouate, et on la fait couler, en agitant, dans de l'acide sulfurique étendu. Pourvu que l'éther ait été complètement chassé, que la solution ait été bien refroidie, et que l'acide sulfurique ne soit pas trop dilué, l'acide résinique se sépare alors sous forme de gros flocons blancs, qui se rassemblent à la surface du liquide, de telle manière qu'il est facile de séparer par siphonement le liquide sous-jacent. Pour éliminer l'acide sulfurique en excès, ce qui doit être fait d'une façon très complète, on ajoute de l'eau en agitant fortement jusqu'à ce que le liquide siphoné ne contienne plus d'acide sulfurique.

L'acide résinique est alors rassemblé sur un filtre, et séché à froid par simple exposition du filtre à l'air sur une assiette poreuse.

Les premières extractions faites de cette manière ont donné un acide d'un blanc jaunâtre ; les suivantes ont donné un acide tout à fait blanc. Chacune d'elles (jusqu'à la 20ᵉ) a donné un rendement moyen de 0,8 gr. à 1 gramme.

Nous avons recherché alors si l'emploi d'une solution plus concentrée, par exemple à 10 %, ne donnerait pas de meilleurs rendements. Mais les résultats ont été les mêmes, de sorte que nous sommes

revenus à la solution à 1 $^0/_0$. Les rendements, moins grands qu'ils ne paraissent à cause de l'aspect volumineux de l'acide précipité, ont été en décroissant lentement. C'est ainsi que nous avons obtenu :

De la fraction	20	à la fraction	36,	en moyenne	0,74 gr.
»	27	»	38,	»	0,65 »
»	39	»	49,	»	0,64 »
»	50	»	69,	»	0,57 »
»	70	»	119,	»	0,50 »
»	120	»	139,	»	0,47 »
»	140	»	160,	»	0,45 »
»	161	»	181,	»	0,43 »
»	182	»	191,	»	0,30 »
»	192	»	214,	»	0,28 »
»	215	»	234,	»	0,24 »
»	235	»	278,	»	0,20 »
»	279	»	290,	»	0,16 »
»	291	»	310,	»	0,14 »
La fraction	350	pesait			0,12 »
»	375	»			0,12 »
»	400	»			0,12 »
»	425	»			0,11 »
»	450	»			0,11 »
»	475	»			0,11 »
»	500	»			0,11 »

Vers la 600e extraction, le rendement a paru devenir constant, voisin de 0,1 ; l'opération a été alors abandonnée. La quantité totale d'acide ainsi recueilli atteignait 260 grammes.

Il est d'ailleurs possible que pendant cette longue série d'extractions, il se produise dans la colophane un changement qui se manifesterait extérieurement par la coloration de plus en plus foncée de la solution résinique.

L'expérience suivante, qui fut instituée pour voir si l'épuisement par le carbonate d'ammonium ne peut pas être accéléré, n'a pas donné de bons résultats. Nous avons préparé une certaine quantité de l'acide abiétique de Maly d'après les indications de cet auteur (digestion de la colophane concassée, pendant plusieurs jours, avec de l'alcool à 70° ; pression du résidu blanc cristallin ; dissolution de ce résidu dans l'alcool fort, et cristallisation par addition d'eau) ; nous en avons dissous 10 grammes dans l'éther, et avons soumis cette solution aux extractions par le carbonate d'ammonium. Les rendements successifs ont suivi la même marche décroissante que dans le cas précédent, pour prendre une valeur à peu près constante (0,03-0,05 gr.) à partir de la 150e extraction. Cet essai ne nous a donc conduit à aucun résultat utile.

L'acide obtenu par extraction au carbonate d'ammonium a été soumis à des essais de cristallisation dans le mélange d'alcool méthylique et d'alcool éthylique qui donne de si bons résultats avec les autres acides résiniques.

En se dissolvant dans ce mélange alcoolique, l'acide le colore d'abord en vert, puis en brun foncé. Après un long repos, il se sépare, au fond du vase, une matière grasse et brune dans laquelle sont inclus des cristaux. Pour isoler ceux-ci, nous avons fait divers essais. Nous avons pensé d'abord pouvoir mieux réussir en changeant de dissolvant; nous avons employé séparément les alcools méthylique et éthylique, concentrés ou étendus, l'éther de pétrole, soit seul, soit avec ces alcools ou avec leur mélange (pour empêcher l'accès de l'air), l'acide acétique concentré ou dilué, l'alcool amylique, l'éther, l'acétone, etc., mais toujours sans succès ; dans quelques cas nous obtînmes encore ce même dépôt brun gras, dans d'autres la masse se dessécha totalement sans cristallisation.

Nous avons cherché aussi à purifier les cristaux par pression ; mais la matière grasse brune n'est pas absorbée par le papier à filtres ; elle reste à sa surface, et imprègne constamment les cristaux. Nous avons obtenu un meilleur résultat en lavant les cristaux avec de l'alcool fort sur une plaque perforée placée dans un appareil à filtration dans le vide : la matière brune se dissout plus vite que les cristaux, et traverse ainsi la plaque perforée, tandis que les cristaux demeurent, mais ils ne demeurent pas intacts, étant assez solubles eux-mêmes, de sorte qu'il n'en reste que des fragments, trop incomplètement purifiés pour l'analyse.

Nous avons également fait des essais avec l'éther de pétrole, les observations faites antérieurement par Fahrion, Henriques, etc. et nous-mêmes, nous donnant à penser que ce dissolvant pourrait peut-être dédoubler l'acide brut, fourni par les extractions au carbonate d'ammonium, en acide cristallisable et en produit amorphe et gras qui l'accompagne. Nous avons employé, dans ce but, de l'éther de pétrole bouillant à 60°. Dans une fiole d'Erlenmeyer, munie d'un tube ascendant, nous avons fait bouillir de l'éther de pétrole avec l'acide brut, au bain-marie ; après 5 minutes d'ébullition, nous avons filtré l'éther de pétrole et l'avons remplacé par une nouvelle quantité d'éther de pétrole frais. Cette opération a été renouvelée jusqu'à ce que l'éther de pétrole ne dissolve plus rien, ce qui est facile à reconnaître à ce qu'une prise d'essai, évaporée dans un verre de montre, est volatile sans résidu.

Il reste alors dans la fiole une sorte de vernis d'un brun jaunâtre. Nous avons dissous ce vernis dans l'éther, et nous l'avons soumis à des extractions au moyen d'une solution de soude caustique à 1 $^0/_0$, suivant le mode opératoire précédemment décrit. L'acide résultant de ces extractions formait des flocons blancs qui, après lavage et dessiccation, ont été traités de nouveau par l'éther de pétrole, comme plus haut. Ils se sont dissous, mais en laissant un résidu analogue au premier. Ce résidu a été de nou-

veau dissous dans l'éther, et traité, comme plus haut, par des solutions de soude caustique à 1 °/₀. L'acide résultant de ces opérations fut traité de nouveau par l'éther de pétrole, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne restât plus dans la fiole qu'un résidu trop faible pour pouvoir être l'objet d'un traitement analogue.

Les solutions dans l'éther de pétrole obtenues pendant ces opérations étaient d'abord troubles et passaient troubles à travers les filtres ; à la fin, elles étaient limpides, parce qu'elles étaient moins concentrées.

Par refroidissement, toutes ces solutions donnaient au fond du vase un dépôt blanc granuleux, qui ne paraissait pas avoir de structure cristalline. Nous avons cherché à rassembler ces dépôts sur un filtre, mais ils se sont rassemblés en une sorte de vernis difficile à recueillir et à étudier.

Débarrassé de ces dépôts par filtration, l'éther de pétrole, qui, même après plusieurs semaines, ne donnait plus sensiblement de nouveau dépôt, fut traité par des lessives de soude caustique à 1 °/₀ ; les liquides aqueux résultant de cette extraction, débarrassés d'éther de pétrole par évaporation, furent traités par l'eau acidulée ; il en résulta de blancs flocons d'acide qui furent lavés, séchés, et traités de nouveau par l'éther de pétrole.

Nous avons observé alors que cet acide, qui avait été auparavant complètement dissous dans l'éther de pétrole, n'y était plus que partiellement soluble, exactement comme l'acide initial dont il provenait; et que, comme lui, il ne pouvait être remis totalement en dissolution qu'après plusieurs reprécipitations successives.

Il résulte de là que l'acide résinique extrait de la colophane d'Amérique au moyen du carbonate d'ammonium paraît être complètement soluble dans l'éther de pétrole, mais que cette solubilité est fortement entravée par la propriété que possède cet acide de se transformer spontanément, lorsqu'on le chauffe modérément à 60°, en une sorte de vernis semi-liquide. Il affecte en effet, dans cet état, une surface beaucoup moindre au contact de l'éther de pétrole.

On voit que ces longs traitements par l'éther de pétrole ne nous ont été d'aucune utilité pour la cristallisation de l'acide ; en revanche, ils nous ont servi comme moyen de purification, en permettant d'éliminer les petites quantités de résène, la poussière, etc., qui pouvaient lui être mélangés.

Enfin, nous avons soumis l'acide extrait par le carbonate d'ammonium à des essais de séparation par l'acétate de plomb.

Traitée par une solution alcoolique concentrée d'acétate de plomb, la dissolution alcoolique de cet acide donne un précipité volumineux, d'aspect gélatineux, d'abord jaunâtre, puis paraissant blanc lorsque la dose d'acétate est devenue suffisante. On le recueille sur un filtre à plis, aussi rapidement que possible, de manière à éviter la formation de carbonate de plomb par l'action de l'air sur l'excès d'acétate. Le liquide filtré est abandonné au repos pendant 24 heures, dans un vase bien fermé, et l'on vérifie ensuite qu'il ne se trouble plus par une nouvelle addition d'acétate de plomb.

Quant au précipité, on le lave soigneusement à l'alcool. L'alcool ayant servi au premier de ces lavages est joint au liquide filtré ; au contraire, on rejette celui qui sert aux lavages suivants, pour ne pas trop diluer le liquide filtré et rendre par là plus difficile la précipitation de l'acide qu'il contient encore. — Ces lavages sont poursuivis jusqu'à ce qu'une goutte du liquide de lavage se dissolve dans l'eau sans aucun trouble, ce qui indique que ce liquide n'entraîne plus d'acide résinique.

Le précipité lavé est alors introduit peu à peu dans de l'alcool tenant en dissolution de l'acide sulfurique ; il se fait un dépôt de sulfate de plomb, en petits flocons, que l'on sépare aussi rapidement que possible de la solution alcoolique, de manière à réduire la durée d'action de l'excès d'acide sulfurique sur l'acide résinique. Cette solution alcoolique, qui contient à la fois l'acide résinique et l'excès d'acide sulfurique, est versée dans de l'eau, en agitant ; l'acide résinique se sépare alors en flocons volumineux, blancs comme la neige, qui ont été lavés et séchés comme il a été dit à propos de l'acide résultant immédiatement des extractions au carbonate d'ammonium.

Quant à la solution alcoolique, filtrée lors de la séparation du sel de plomb insoluble, on la verse dans de l'eau distillée (sans l'aciduler), de manière à voir si elle contient un résinate de plomb soluble dans l'alcool, ou si elle ne contient au contraire aucun résinate de plomb, mais seulement de l'acide résinique libre avec un excès d'acétate de plomb. Il se dépose des flocons blancs (résinate de plomb ou acide résinique), que l'on rassemble sur un filtre, que l'on débarrasse par des lavages de l'excès d'acétate de plomb, et que l'on sèche. On les traite par une solution alcoolique d'acide azotique, pour détruire le résinate de plomb possible, et dissoudre l'acide résinique. La solution obtenue est reprécipitée par l'eau et donne encore des flocons blancs d'acide résinique, tandis que l'azotate de plomb, s'il s'en est formé, reste en solution. Or la liqueur filtrée ainsi obtenue ne donne, ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le chromate de potassium, les réactions caractéristiques du plomb.

L'acide résinique fourni par les extractions au carbonate d'ammonium est donc dédoublé par l'acétate de plomb en deux acides distincts, dont l'un donne un sel de plomb insoluble dans l'alcool, tandis que l'autre ne fournit pas de sel de plomb dans ces conditions.

Nous avons nommé le premier de ces acides, acide α-abiétique, le second acide β-abiétique.

Acides α- et β-abiétique

Ces acides sont des poudres blanchâtres (l'acide α est blanc, l'acide β jaunâtre), légères, dénuées de goût et d'odeur. L'un et l'autre s'obtiennent par cristallisation dans l'alcool sous forme d'agrégats brillants de cristaux tabulaires rhombiques, incolores.

Leur cristallisation, comme celle de tous les acides résiniques qu'il y aura lieu de citer ici, présente assez de difficultés. Pour obtenir des produits assez purs pour l'analyse, il faut faire avec soin plusieurs recristallisations, qui fournissent un rendement final assez faible. De plus, par un long séjour en solution alcoolique, ces acides subissent une transformation, et, au lieu de se déposer à l'état cristallisé, se

précipitent sous forme d'une masse grasse et brune. Pour toutes ces raisons, nous n'avons pu nous procurer assez de matière pure pour les essais d'acétylation, de production de sels, etc., que nous avions en vue, et nous avons dû nous borner aux réactions les plus importantes.

Les points de fusion des deux acides sont très voisins : l'acide α se ramollit à 143° et est complètement fondu à 155°; l'acide β se ramollit à 145° et est complètement fondu à 158°.

Comme ces deux points de fusion sont bien constants, et que les deux acides donnent avec l'alcool des solutions parfaitement incolores, nous avons admis qu'ils étaient assez purs pour l'analyse. Avant d'y procéder, on a séché les cristaux par compression dans du papier à filtres, puis en les laissant quelques jours, bien pulvérisés, dans une atmosphère desséchée par de l'acide sulfurique, enfin en les chauffant avec précaution à 100° dans une étuve. Il est à noter, dans ce cas comme dans des cas analogues, que la dessiccation à 100°, si elle n'est pas précédée d'un long séjour à froid en présence d'acide sulfurique, colore l'acide en jaune, quand elle ne va pas jusqu'à le liquéfier et le détruire.

N'ayant à notre disposition que peu de matière pure, nous avons fait toutes nos mesures sur de petits échantillons (0,2 gr., par exemple, pour les titrage) ; pour éviter de trop fortes erreurs, nous avons employé une solution alcaline N/10 et une liqueur sulfurique N/10.

Acide α-abiétique

Titrage direct. — 0,2 gr. d'acide exige 6,30 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 176,40.

Titrage indirect. — 0,2 gr. d'acide exige 6,35 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 178,08.

Saponification à chaud. — 0,2 gr. d'acide, après 2 heures de digestion à chaud, exige 8,76 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 245,28.

Saponification à froid. — 0,2 gr. d'acide, après 24 heures de digestion à froid, exige 8,60 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 240,80.

0,2 gr. d'acide, après 2 × 24 heures de digestion à froid, exige 9,15 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 256,20.

Remarques. — Le titrage indirect dont le résultat vient d'être indiqué n'a pas été fait exactement suivant les indications de Dieterich, parce que sa méthode, comme on l'a vu à propos de la colophane, ne donne pas de bons résultats. Au lieu de laisser digérer 2 heures avant de titrer avec la liqueur acide l'excès d'alcali employé, on a fait ce titrage immédiatement.

Pour la saponification à chaud, la méthode de Hager (titrage de l'excès d'alcali après avoir simplement porté le mélange à l'ébullition) n'ayant pas donné de bons résultats, on a fait digérer le mélange pendant 2 heures au réfrigérant ascendant.

Le titrage direct et la saponification à froid ont été faits d'après la méthode habituelle.

Dans le cas actuel, l'indice d'éther (excès de l'indice de saponification sur l'indice d'acide) est très notable; sa valeur est voisine de 80. D'après les idées de Fahrion, l'acide α-abiétique devait alors être très oxydé, et l'on devrait s'attendre à lui trouver une formule en O^3 : mais l'analyse élémentaire n'a rien donné de pareil.

Analyse élémentaire :

	Trouvé				Calculé pour			
	1	2	3	Moyenne	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{32}O^2$
C.	78,94	78,97	78,67	78,86	78,83	79,16	79,47	78,94
H.	9,56	9,69	9,62	9,62	9,49	9,73	9,94	10,35

De toutes ces formules, c'est $C^{19}H^{28}O^2$ qui concorde le mieux avec les résultats expérimentaux : c'est celle que nous avons adoptée.

Sel de potassium. — Nous avons vu que, par titrage direct, 0,2 gr. d'acide neutralisent 6,30 cc. de potasse N/10, contenant 0,245 gr. de potassium, soit pour 100 grammes, 12,28 %.

Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}KO^2$, 11,96 %.

Sel d'argent. — C'est une poudre amorphe blanche, prenant à la lumière une couleur foncée. On l'obtient en traitant la solution alcoolique de l'acide par une solution alcoolique d'azotate d'argent, et ajoutant goutte à goutte une solution alcoolique d'ammoniac très diluée. Il se précipite des flocons blancs que l'on dessèche à 70°-80°. Ils contiennent 27,14 % d'argent.

Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}AgO^2$, 27,34 %.

Poids moléculaire. — Par détermination ébullioscopique, on a trouvé pour le poids moléculaire :

Trouvé					Calculé pour
1	2	3	4	Moyenne	$C^{19}H^{28}O^2$
283	291	293	292	289	288

Acide β-abiétique

Titrage direct. — 0,2 gr. d'acide exige 6,20 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 173,6.

Titrage indirect. — 0,2 gr. d'acide exige 6,20 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 173,6.

Saponification à chaud. — 0,2 gr. d'acide exige, après 2 heures de digestion à chaud, 6,75 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 189,00.

Saponification à froid. — 0,2 gr. d'acide, après 24 heures de digestion à froid, exige 6,75 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 189,00.

0,2 gr. d'acide, après 2 × 24 heures de digestion à froid, exige 6,9 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 193,2.

Analyse élémentaire.

	Trouvé				Calculé pour			
	1	2	3	Moyenne	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{32}O^2$
C.	78,91	78,93	79,02	78,95	78,83	79,16	79,47	78,94
H.	9,49	9,52	9,61	9,54	9,49	9,73	9,94	10,35

Ici encore, c'est la formule $C^{19}H^{28}O^2$ qui convient le mieux, les acides α et β-abiétiques sont donc isomères.

Sel de potassium. — 0,2 gr. d'acide, comme on l'a vu, neutralise, par titrage direct, 6,20 cc. de potasse N/10, contenant 0,2418 gr. de potassium, soit 12,09 %. Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}KO^2$, 11,96 %.

Sel d'argent. — Analogue à celui de l'acide α, préparé de la même façon, contient 27,03 % d'argent. Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}AgO^2$, 27,34 %.

Poids moléculaire.

Trouvé						Calculé pour
1	2	3	4	5	Moyenne	$C^{19}H^{28}O^2$
280	306	295	289	301	294	288

D'après Beckmann (*Zeit. physik. Ch.*, t. II, p. 735), les déterminations ébullioscopiques faites en solution concentrée donnent pour le poids moléculaire des nombres trop élevés. Ceci explique la différence existant entre le poids moléculaire calculé (288) et ceux que fournit l'expérience (289, 294), sans que l'on soit obligé d'adopter, comme l'ont fait Fahrion et Koritschoner, pour cette seule raison, une formule telle que $C^{20}H^{30}O^2$. Au reste, les différences sont faibles et de l'ordre des erreurs d'expériences.

Malgré les petites différences que donne l'analyse élémentaire, on peut conclure que *les acides α et β-abiétique sont isomères et correspondent tous deux à la formule* $C^{19}H^{28}O^2$.

Réactions de la cholestérine

Les relations des résines avec les cholestérines ont été signalées par Berzélius (1), dès 1837. Récemment, l'attention a été attirée de nouveau sur elles par les travaux de Liebermann (2), Vesterberg (3), Mach (4).

Comme terme de comparaison, nous indiquerons, à côté des colorations fournies par les acides α et β-abiétiques, celles que donnent la phytostérine des feuilles d'herbe (Tschirch), et l'isocholestérine (E. Schulze).

Pour le mode opératoire, voir nos publications antérieures :

1° *Réaction de Liebermann.* — Réaction du cholestol.
- Phytostérine : violet-rouge, bleu, vert.
- Isocholestérine : rouge, jaune.
- Acide α-abiétique : rouge, violet bleuâtre, brun verdâtre sale.
- Acide β-abiétique : *Idem.*

2° *Réaction de Salkowski-Hesse.* — Réaction de la cholestérine.
- Phytostérine : Chloroforme rouge cerise, puis, après 15 heures, violet ; acide sulfurique jaune, avec forte fluorescence ; gouttes bleues, jaune-verdâtre.
- Isocholestérine : Chloroforme incolore, puis rose pâle, acide sulfurique jaune, sans fluorescence ; gouttes incolores.
- Acide α-abiétique. — Chloroforme incolore ; acide sulfurique brun-jaune, facilement fluorescent ; gouttes incolores.
- Acide β-abiétique. — *Idem.*

3° *Réaction de Mach.*
- Phytostérine : rouge violacé, bleu, violet grisâtre.
- Acide α-abiétique : Résidu violet rougeâtre, vert sale.
- Acide β-abiétique : *Idem.*

4° *Réaction de Tschugaeff.* — Réaction de la cholestérine.
- Phytostérine : Coloration rouge rosé, fluorescence verte.
- Acide α-abiétique : *Idem.*
- Acide β-abiétique : *Idem.*

(1) Berzélius. — *Jahresbericht*, t. XVI, p. 256 ; 1837.
(2) *Berichte der deut. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 1803 ; 1885.
(3) *Ibid.*, t. XX, p. 1249 ; 1887.
(4) *Monatshefte f. Chem.*, t. XV, p. 627 ; 1894.

5° *Réaction de Hirschsohn.*

Phytostérine : Résidu vert, rouge brun.
Acide α-abiétique : Résidu vert clair, rouge sale.
Acide β-abiétique : *Idem.*

B. *Extraction par le carbonate de sodium.* — Après épuisement par le carbonate d'ammonium, la solution éthérée de colophane d'Amérique a été traitée de même par une solution de carbonate de sodium à 1 %. — Vingt opérations ont suffi pour épuiser la solution par ce réactif, elles ont fourni un rendement de 158 grammes d'acide brut.

Chacun des dépôts successifs était floconneux et parfaitement blanc. Après dessiccation à froid sur des assiettes poreuses, nous avons procédé aux essais de cristallisation. En employant comme dissolvant l'alcool éthylique, on arrive au but d'une façon relativement aisée ; il se dépose d'abord une matière grasse brune, mais celle-ci se transforme peu à peu en petits mamelons cristallins qui, après 8 à 10 compressions dans du papier à filtre, dissolution dans l'alcool, chauffage avec du noir animal et filtration, se sont trouvés assez purs pour l'analyse : ils avaient un point de fusion fixe et donnaient avec l'alcool une solution incolore. En ajoutant un peu d'eau à l'alcool, on accélère la cristallisation, mais les cristaux sont alors un peu jaunâtres.

Ces cristaux sont des agrégats de tables rhombiques, brillantes et incolores, à faces latérales un peu arrondies.

Comme ceux des acides étudiés plus haut, ils ont été séchés d'abord à froid sur de l'acide sulfurique, puis à l'étuve à 100°. Ils fondent à 153°-154°. Il est possible que, par des recristallisations répétées dans les conditions les plus favorables (celles qui accélèrent la cristallisation, comme le froid, le choix d'un bon dissolvant, etc.), on puisse réussir à élever encore un peu ce point de fusion. Mais, comme chaque recristallisation donne lieu à une perte de matière, nous n'avons pu, vu les petites quantités dont nous disposions, pousser cette étude jusqu'au bout.

Paur voir si l'acide brut fourni par les extractions au carbonate de sodium ne peut être dédoublé par l'acétate de plomb, nous avons traité par ce réactif la solution alcolique de cet acide brut. Il s'est formé un précipité lourd et gélatineux. On a séparé ce précipité par filtration, et la liqueur filtrée, additionnée d'acétate de plomb, a été abandonnée au repos jusqu'au lendemain. Elle a donné dans ces conditions un nouveau précipité ; on a renouvelé les mêmes opérations quatre fois, jusqu'à ce que le filtrat alcoolique ne précipitât plus par l'acétate de plomb, même après 24 heures de repos. Comme ce filtrat pouvait alors contenir un acide ne donnant pas de sel de plomb, on l'a versé dans de l'eau acidulée par l'acide azotique. Il s'est produit un trouble, mais pas de précipité floconneux ; d'où nous sommes en droit de conclure que ce filtrat alcoolique ne contient aucun acide nouveau, mais seulement quelque reste incomplètement séparé de l'acide précipité sous forme de sel de plomb, ou encore un peu de résène, toujours entraîné en faible proportion au cours des extractions.

Par conséquent, l'acide fourni par les extractions au carbonate de sodium n'est pas dédoublable en deux acides distincts, et donne un sel de plomb insoluble dans l'alcool.

Le sel de plomb lavé et séché a été décomposé par l'alcool mélangé d'acide sulfurique ; on a séparé le sulfate de plomb par filtration, et précipité par l'eau. L'acide obtenu, après dessiccation, a été mis à cristalliser dans l'alcool, et il en est résulté des cristaux identiques à ceux obtenus avant la transformation en sel de plomb.

Cette transformation nous a ainsi servi à purifier cet acide, en le débarrassant des traces de résène qu'il pouvait entraîner. Nous l'avons nommé acide γ-abiétique.

Acide γ-abiétique.

Vu la faible quantité de matière dont nous disposions, nous avons dû ici encore faire nos mesures sur 0,2 gr. et au moyen de liqueurs décinormales.

Titrage direct. — 0,2 gr. d'acide exige 6,5 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 182,0.

Titrage indirect. — 0,2 gr. d'acide exige 6,55 cc. de potasse N/10. Indice d'acide, 183,4.

Saponification à chaud. — 0,2 gr. d'acide, après 2 heures de digestion à chaud, exige 6,75 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 189,0.

Saponification à froid. — 0,2 gr. d'acide, après 24 heures de digestion à chaud, exige 6,55 cc. de potasse N/10. Indice de saponification, 183,4.

Il résulte de ces données que cet acide n'a pas d'indice d'éther.

Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire, après 20 analyses non concordantes, a fini par donner des nombres suffisamment voisins pour permettre d'affirmer l'exactitude du résultat.

	Trouvé						Calculé			
	1	2	3	4	5	Moyenne	$C^{18}H^{26}O^2$	$C^{19}H^{28}O^2$	$C^{20}H^{30}O^2$	$C^{20}H^{32}O^2$
C. . . .	78,81	79,19	79,05	78,99	79,22	79,05	78,83	79,16	79,47	78,94
H. . . .	9,90	9,49	9,74	9,76	9,98	9,77	9,49	9,73	9,94	10,35

Cet acide correspond donc aussi à la formule $C^{19}H^{28}O^2$, *et est isomère des acides α et β-abiétiques.* C'est pourquoi nous l'avons nommé acide γ-abiétique.

Pouvoir rotatoire. — L'acide γ-abiétique est lœvogyre :

$$[\alpha]_D = -35,75.$$

Sel de potassium. — 0,2 gr. d'acide neutralise par titrage direct 6,5 cc. de potasse N/10, contenant 0,6335 gr. de potassium, soit 12,67 %.

Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}KO^2$, 11,96 %.

Sel d'argent. — Il se prépare comme celui des acides précédents. C'est aussi une poudre amorphe blanche, noircissant à la lumière. Il contient 26,93 % d'argent.

Calculé pour le sel $C^{19}H^{27}AgO^2$, 27,34 %.

Indice de méthyle. — On l'a déterminé par la méthode de Zeisel, en opérant sur 1 gramme de matière. Résultat tout à fait négatif, la solution d'argent ne manifestant pas le moindre trouble. L'acide paraît même ne pas être sensiblement attaqué par l'acide iodhydrique.

Indice d'acétyle. — 1 gramme d'acide a été placé dans une petite fiole d'Erlenmeyer avec 1 gramme d'acétate de sodium fraîchement déshydraté et environ 15 grammes d'anhydride acétique. La fiole, munie d'un réfrigérant ascendant, a été chauffée à feu nu pendant quatre heures. Son contenu, qui était devenu un peu jaunâtre, a été ensuite versé dans de l'eau froide. Il s'est séparé des gouttes d'une huile brune, qui ont été se rassembler au fond du vase. On les a lavées plusieurs fois à l'eau froide, puis à l'eau chaude, pour éliminer l'excès d'acide acétique, qu'elles retiennent très fortement. Ces gouttes, au cours des lavages, deviennent presque solides, et se fixent aux parois du vase de telle manière qu'il est nécessaire de râcler ces parois pour les détacher. Afin de les débarrasser complètement des dernières traces d'acide acétique, on les a dissoutes dans l'éther, et la solution obtenue a été soumise à des extractions par des solutions de soude caustique, à la manière habituelle ; par traitement à l'eau acidulée, on a récupéré l'acide, qui s'est précipité en blancs flocons. Après lavage et dessiccation, une partie de cet acide a été mise à cristalliser dans l'alcool : elle a fourni, au bout de quelques jours, les feuillets caractéristiques de l'acide γ-abiétique, fondant à 153°-154°. D'autre part, une autre partie de l'acide a été dissous dans une lessive étendue de potasse, puis traité par de l'acide sulfurique étendu jusqu'à acidité. Il ne s'est produit aucune odeur d'acide acétique, et la distillation du mélange n'a pas donné trace de cet acide : la réaction du chlorure ferrique, celle du cacodyle n'ont donné aucun résultat. On peut donc conclure de ces résultats que l'acide γ-abiétique ne fournit pas de dérivé acétylé.

Réactions de la cholestérine. — Elles sont analogues à celles qu'ont fourni les acides précédents.

1° Réaction de Liebermann : violet-rouge, brun verdâtre.

2° Réaction de Salkowski-Hesse : chloroforme incolore, acide sulfurique jaune brun, avec fluorescence ; gouttes incolores.

3° Réaction de Mach : résidu brunâtre, vert sale.

4° Réaction de Tschugaeff : rose, avec fluorescence ; au bout de 3 heures, brun rouge sale avec fluorescence.

5° Réaction de Hirschsohn : résidu vert, rouge sale.

Le tableau suivant résume les propriétés des trois acides abiétiques isomères.

Noms	Formule	C %	H %	Point de fusion	Pouvoir rotatoire	Indice d'acide	Indice de saponification
Acide α-abiétique	$C^{19}H^{28}O^2$	78,86	9,62	155°	?	176,40	245,80
Acide β abiétique.	$C^{19}H^{28}O^2$	78,95	9,54	158°	?	173,60	189,00
Acide γ-abiétique.	$C^{19}H^{28}O^2$	79,05	9,77	153°-154°	— 35,75	182,00	183,40

Les trois acides contenus dans la colophane sont donc isomères. Ils se distinguent les uns des autres par leur différente solubilité dans les solutions alcalines (carbonates d'ammonium, de sodium), par leur sel de plomb et leur point de fusion. Les deux premiers seulement possèdent un indice d'éther, qui n'est très notable que pour l'acide α-abiétique.

II. — Résène et huile essentielle.

La solution éthérée de colophane, épuisée par les carbonates alcalins, a été lavée plusieurs fois à l'eau distillée, puis traitée par une solution de soude caustique à 1 %, puis à 10 %. Dans les deux cas, aucun acide n'a été cédé à la liqueur alcaline. Nous avons alors chassé l'éther par distillation. Il est resté une masse visqueuse, d'odeur aromatique, que nous avons soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau pendant un mois et demi, jusqu'à ce que l'eau condensée fût complètement exempte de goût et d'odeur.

Nous avons obtenu de la sorte une faible quantité d'huile essentielle, que nous avons recueillie par agitation de l'eau avec de l'éther. Débarrassée d'humidité et d'éther, c'était un liquide jaune clair, sentant l'essence de térébentine et le camphre, et formant de 0,4 à 0,7 % du poids de la colophane mise en œuvre.

Le résidu de cette distillation était une masse brune visqueuse, devenant plus consistante par refroidissement, mais se ramollissant avec le temps. Pétrie avec de l'eau, elle devenait notablement plus dure et plus claire, presque blanche, mais elle reprenait au bout de quelque temps sa couleur et sa consistance initiales. Nous avons cherché à purifier ce résène, c'est-à-dire à le rendre clair et solide, pulvérulent si possible, par dissolution dans l'éther et reprécipitation par l'eau. Le résène s'est précipité sous forme assez solide pour pouvoir être détaché, par râclage, des parois du vase. Mais, peu de temps après, il a repris sa consistance première; sa couleur n'a pas subi de changement sensible.

Ce résène est soluble dans les dissolvants organiques usuels. Des essais faits en vue de l'obtenir à l'état solide, par lent chauffage au bain-marie ou à l'étuve, par long séjour dans un exsiccateur, etc.,

sont aussi demeurés sans résultat. Le résène est resté brun et mou, de sorte que nous n'avons pu en faire l'analyse.

Le résène forme 5 à 6 % du poids de la colophane employée.

Les réactions de la cholestérine donnent avec lui les résultats suivants :

1° Réaction de Liebermann : rougeâtre, brun, brun-noir.

2° Réaction de Salkowski et Hesse : chloroforme jaunâtre, acide sulfurique brun clair avec fluorescence, gouttes faiblement brunâtres.

3° Réaction de Mach : résidu rougeâtre, vert sale.

4° Réaction de Tschugaeff : liquide incolore, sans fluorescence.

5° Réaction de Hirschsohn : résidu verdâtre, brun rouge.

Distillation dans le vide.

On a souvent étudié la distillation des acides résiniques dans le vide. Les résultats obtenus ont été assez discordants. D'après certains auteurs, il en résulte un corps tout différent, d'après d'autres, l'acide initial se transforme en un acide isomère, d'après d'autres encore l'acide résinique distille sans modifications.

Nous avons repris ces essais avec l'acide γ-abiétique, à l'état amorphe. Tout d'abord, nous avons essayé d'opérer dans une cornue en verre extrafort. Mais trois essais successifs nous ont montré que, malgré toutes les précautions prises, la cornue ne manque pas d'éclater, au bout de quelque temps, dans ces conditions.

Nous avons alors employé un tube de fonte de 20 centimètres de long et de 2 centimètres de diamètre, légèrement courbé au centre, et muni aux deux extrémités de pas de vis ; celui du bas était fermé par un bouchon plein, celui du haut par un bouchon creux terminé par un mince tube de fer recourbé.

Le gros tube étant rempli d'acide γ-abiétique, et les vis étant serrées à fond, on met l'extrémité du tube en relation avec le récipient (une cornue tubulée), et celui-ci avec la trompe ; et l'on chauffe le gros tube à feu nu, de bas en haut, la pression étant abaissée à 60 millimètres. Au bout de peu de temps, il passe dans le récipient des vapeurs blanches, qui se condensent sur le récipient en petits feuillets cristallins. Les vapeurs blanches deviennent de plus en plus épaisses, et il s'écoule bientôt un liquide visqueux jaune clair, qui se solidifie immédiatement dans le récipient En même temps, les cristaux sublimés sur les parois de la cornue commencent à fondre plus ou moins en une masse jaune clair.

La distillation étant terminée, tout le produit s'est trouvé sous forme d'une masse jaune clair, ayant l'aspect de la colophane et une odeur goudronneuse, empyreumatique.

Une partie de cette masse, dissoute dans l'éther, puis additionnée d'alcool et mise à cristalliser, fournit, après plusieurs recristallisations, des cristaux présentant l'aspect caractéristique de l'acide γ-abiétique. Ils fondent à 161°, soit un peu plus haut que l'acide γ-abiétique pur. Après dessiccation, ils donnent à l'analyse :

	Trouvé		Moyenne	Trouvé pour l'acide γ-abiétique
	1	2		
C	79,06	78,66	78,83	79,05
H	9,90	9,90	9,90	9,77

Vu le manque de matière, nous n'avons pu faire un plus grand nombre d'analyses ; cependant ces résultats suffisent pour identifier cet acide avec l'acide γ-abiétique.

Résultats généraux et composition quantitative.

En résumé, la colophane étudiée par nous contient :

1° Acides solubles dans le carbonate d'ammonium :

Acide α-abiétique	30,0 %
Acide β-abiétique	22,0 »

2° Acide soluble dans le carbonate de sodium :

Acide γ-abiétique	31,6 »
3° Huile essentielle	0,4-0,7 »
4° Résène	5-6 »
5° Matière amère	traces
6° Impuretés	0,1 »
7° Perte	environ 10,0 »

Etude comparative des acides résiniques extraits de la colophane par les méthodes de Maly, de Flückiger et de Tschirch

Maly préparait son acide abiétique en faisant digérer la colophane concassée dans de l'alcool à 70 %, décantant la solution brune qui en résulte, et répétant deux ou trois fois les mêmes opérations, jusqu'à ce que le résidu, desséché par compression dans du papier à filtres, fût parfaitement blanc ; ce résidu était ensuite dissous à chaud dans l'alcool fort, et mis à cristalliser. Nous avons employé la même mé-

thode pour obtenir un acide que nous appellerons, pour simplifier le langage, « acide de Maly ». Après 10 à 12 recristallisations, il forme des aggrégats de tables rhombiques incolores, dont les côtés atteignent fréquemment une longueur de 1 centimètre. Il est remarquable que le même acide nous a fourni tantôt des croûtes solides blanches, tantôt les feuillets précédemment décrits. Nous n'avons pu élucider avec certitude les conditions précises de formation de l'une ou de l'autre de ces deux espèces de cristaux. Il est vraisemblable que le degré d'hydratation de l'alcool employé comme dissolvant joue ici un rôle important.

Les plus beaux cristaux que nous ayons observés ont été obtenus en ajoutant de l'eau à une solution chaude, jusqu'à ce qu'un trouble commence à se produire. Par refroidissement graduel, on voit alors se produire les beaux feuillets en question. Au contraire, les croûtes se forment dans une solution longuement conservée à l'abri de l'humidité. Il se forme alors au fond du vase une masse cristalline très dure, sans structure propre, que l'on ne peut recueillir qu'en cassant le vase.

Séché comme nous l'avons dit à propos de l'acide α abiétique, l'acide de Maly forme une poudre blanche, ou une masse de petits feuillets brillants. Son point de fusion maximum est de 161° : il commence à suinter à 150°, se rassemble progressivement, puis, en atteignant 161°, fond en une goutte claire ; cette température finale est la même pour l'acide en croûtes, et pour l'acide en feuillets. Cependant, il ne parait pas impossible que de nouvelles cristallisations n'élèvent encore le point de fusion audelà de 161°.

La méthode de Flückiger consiste à faire passer dans une solution alcoolique de colophane un courant de gaz chlorhydrique sec, ce qui fournit des masses blanches, prenant bientôt un aspect cristallin. L'acide ainsi obtenu cristallise en beaux feuillets triangulaires, possédant l'aspect typique décrit par Mach et Grabe. Ils fondent aussi à 161°.

Enfin nous avons préparé aussi l'acide résinique de la colophane américaine par la méthode de Tschirch, c'est-à-dire en traitant une solution éthérée de colophane par une solution de soude caustique à 1 °/₀ ou 10 °/₀. Après précipitation et dessiccation par la méthode habituelle, on obtient ainsi une poudre blanche amorphe. Sa dessiccation complète est difficile, car elle est précipitée sous forme de flocons volumineux retenant énergiquement l'eau. Nous avons essayé d'accélérer la dessiccation en opérant vers 50°, par pression dans du papier à filtres à la presse hydraulique, et par essorage centrifuge. Ces procédés ont donné d'assez médiocres résultats. et nous avons dû revenir au procédé habituel d'exposition à l'air sec sur des assiettes poreuses fréquemment renouvelées.

L'acide ainsi préparé était plus difficile à obtenir cristallisé que les deux précédents, parce que ses cristaux se trouvaient mélangés de la matière grasse brune précédemment décrite. Ce n'est qu'après plusieurs recristallisations et compressions qu'on obtient un produit assez pur, cristallisant en feuillets et en croûtes, et fondant vers 150°.

Les acides préparés par ces trois méthodes donnent des résultats négatifs pour la recherche du méthoxyle et la production de dérivés acétylés.

Maly a trouvé pour son acide un point de fusion de 135°, et Flückiger, pour le sien, de 165°. Mach a trouvé, pour l'acide obtenu par la méthode de Flückiger, 153°-154°, et pour celui que fournit la méthode de Maly, 139°-140°.

Koritschoner (1) a trouvé, pour les mêmes acides, 153°-154° et 143°-144° ; pour l'acide préparé par la méthode de Tschirch, il trouve, suivant que l'on chauffe vite ou lentement, 153°-154° ou 160°. Koritschoner attribue ces différences moins au plus ou moins grand degré de pureté de ces acides qu'à leur mode de préparation ; il envisage les acides obtenus par ces diverses méthodes non comme identiques, mais comme isomères.

Après ce que l'on a vu dans le chapitre précédent, il devient superflu de discuter cette question. Car il est visible que *le vieil « acide abiétique ou sylvique » des auteurs n'est pas un corps pur, mais bien un mélange ; c'est sur des mélanges qu'ont été faites les recherches antérieures relatives à cet acide.*

Nous avons obtenu une preuve directe de ce fait en dissolvant dans l'éther 10 grammes d' « acide de Maly », pur et cristallisé, et en l'épuisant successivement par le carbonate d'ammonium et par le carbonate de sodium, en opérant exactement comme dans le cas de la colophane. Nous avons obtenu ainsi des produits acides identiques à ceux que nous a fournis la colophane : un acide, provenant des extractions au carbonate d'ammonium, dédoublable par l'acétate de plomb en deux isomères, et un acide, fourni par les extractions au carbonate de sodium, indédoublable par le même réactif. Ces trois acides étaient cristallisables et fondaient aux mêmes températures que ceux provenant de la colophane.

L'analyse élémentaire du vieil acide « abiétique-sylvique » donna d'ailleurs des nombres différents de ceux que nous ont donnés nos acides abiétiques purs : les échantillons préparés par les procédés de Maly, de Flückiger et de Tschirch ont donné

	1	2	3
C.	78,10	78,02	78,02
H	9,44	9,78	9,46

nombres d'où nous n'avons pas cherché à déduire une formule, vu le manque de pureté de ces échantillons.

Solubilité dans l'éther de pétrole

Fahrion (2) a basé sur les différences de solubilité de divers échantillons de colophane dans l'éther de pétrole une hypothèse nouvelle, par laquelle il cherche à expliquer la constitution de la colophane, et d'où il déduit une formule particulière pour les acides résiniques qu'elle contient. Son point de départ est le suivant :

(1) *Moniteur scientifique*, tome XVIII, p. 440, 1er juin 1904.
(2) *Moniteur scientifique*, tome XVII, p. 349, 1er mai 1903.

Il abandonne pendant plusieurs jours 2 grammes à 2,1 gr. de colophane finement pulvérisée, avec de l'éther de pétrole, dans un flacon fermé, maintenu froid et fréquemment agité. Il sépare alors par filtration le résidu insoluble, et le lave à l'éther de pétrole. Il détermine les indices d'acide et de saponification de ce résidu ainsi que de la partie soluble ; il trouve que la partie soluble n'a qu'un très faible indice d'éther (1,6), de sorte que c'est la partie insoluble qui est la cause de l'indice d'éther assez élevé de la colophane. En fait, la partie insoluble possède un indice d'éther notable. Fahrion conclut alors : « la partie de la colophane qui se dissout dans l'éther de pétrole est constituée par des acides résiniques normaux ; la partie insoluble, au contraire, est formée de leurs produits d'oxydation, les « acides résiniques oxydés », dont la quantité s'accroît, toutes les fois que la colophane est soumise à l'oxydation ». Il désigne cette oxydation par le terme d'autoxydation de la colophane et l'envisage comme causée par l'action de l'air et de la lumière.

Il montre aussi, en étudiant différents échantillons de colophane qui ont été exposés plus ou moins longtemps à l'action de l'air ou de la lumière, que la proportion de matière insoluble dans l'éther de pétrole augmente avec la durée de cette exposition, et que l'indice de saponification et l'indice d'éther prennent, en même temps, des valeurs de plus en plus élevées.

Il parvient ainsi à cette conclusion que tous les auteurs antérieurs, qui ont malheureusement ignoré son hypothèse de l'autoxydation de la colophane et ont fait leurs expériences au contact de l'air, ont opéré sur des matières impures, comme étant oxydées.

Par suite, en ce qui concerne, par exemple, la formule donnée par Mach pour l'acide abiétique, la matière analysée doit contenir un peu trop d'oxygène ; il en retranche alors environ 1 $^0/_0$, ce qui élève un peu la dose de C et de H ; et il parvient ainsi à attribuer à l'acide abiétique-sylvique la formule $C^{20}H^{30}O^{2}$, qui lui convient mieux. Il ne la confirme d'ailleurs par aucune analyse personnelle.

Nous nous sommes occupés de la question ainsi soulevée par Fahrion, et l'on a pu voir, dans le tableau qui figure au début de ce mémoire, les résultats de nos essais faits à ce point de vue. Ils montrent que, en vieillissant, la poudre de colophane (qui présente à l'action de l'air une grande surface) acquiert, en même temps qu'un indice d'éther beaucoup plus élevé, une bien plus grande insolubilité dans l'éther de pétrole. Mais pourquoi ces variations devraient-elles être nécessairement attribuées à une oxydation ?

Comme on l'a vu plus haut, la colophane contient trois acides isomères. Deux d'entre eux n'ont pas d'indice d'éther, ou en ont un si faible qu'il peut être attribué aux erreurs d'expériences ; le troisième, au contraire, possède un indice d'éther notable.

Nous avons déterminé, d'autre part, la solubilité de ces trois acides dans l'éther de pétrole, en n'opérant pas comme Fahrion, mais en décantant de temps en temps l'éther de pétrole qui surmonte le résidu insoluble, et en agitant avec de l'éther de pétrole frais. Nous avons constaté ainsi que ces trois acides et le résène sont tous plus ou moins solubles dans l'éther de pétrole :

	Quantité d'éther de pétrole nécessaire pour dissoudre 1 gramme	Indice d'éther		Quantité d'éther de pétrole nécessaire pour dissoudre 1 gramme	Indice d'éther
Acide α abiétique	500 c. cubes	Élevé	Acide de Maly	20 c. cubes	?
Acide β-abiétique	100 »	Faible	Colophane (Cœsar et Loretz) en poudre, fraîche	60 »	Faible
Acide γ-abiétique	100 »	Nul			
Résène	50 »	»	Colophane (Cœsar et Loretz) en poudre, vieille	400 »	Élevé

On voit par ces nombres :

1° Que tous les acides résiniques et toutes les colophanes sont plus ou moins solubles dans l'éther de pétrole.

2° Que, comme l'a observé Fahrion, l'indice d'éther augmente quand la solubilité diminue.

3° Que l'acide de Maly ou la colophane fraîche sont plus solubles que les acides isolés. Il est donc à présumer que chacun de ces acides isolés est moins soluble dans l'éther de pétrole pur que dans la solution des autres et du résène : fait déjà observé dans d'autres cas.

Cet accroissement de solubilité n'est pas dû à la présence du résène seul ; nous l'avons vérifié dans un essai spécial ; mais il est probable que la solution de l'ensemble des acides est déjà un bon dissolvant pour chacun d'eux.

Pour ce qui est de la relation entre la faible solubilité dans l'éther de pétrole, l'indice d'éther élevé et l'âge de la colophane pulvérisée — que Fahrion explique par l'autoxydation seule — il paraît assez vraisemblable qu'il y ait là un phénomène plus compliqué. Ne pourrait-on penser que l'action de l'air ou de la lumière sur les acides provoque peut-être, à la longue, *des migrations intramoléculaires, qui ont pour effet de transformer les acides β et γ-abiétiques en acide α-abiétique ?*

L'accroissement simultané de l'insolubilité et de l'indice d'éther s'expliquent ainsi plus facilement que par l'hypothèse d'une autoxydation, pour laquelle il n'a pas été fourni jusqu'ici de preuve expérimentale [1].

Nous ne contestons pas d'ailleurs qu'il ne puisse se produire dans les acides résiniques, sous l'action de l'air ou de la lumière, des oxydations, des décompositions ou des transformations, mais elles ne sont pas encore expérimentalement démontrées. Il peut du reste se produire aussi des polymérisations.

(1) Cette preuve a été donnée récemment par M. Labatut (Procès-verbaux des séances de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, séance du 19 février 1903), tout au moins en ce qui concerne la colophane des Landes. M. V.

Sur la constitution de l'acide abiétique.

Par **MM. A. Tschirch** et **B. Studer**.

(*Archiv. der Pharm.*, t. CCXLI, p. 523-542, octobre 1903.)

Bien que l'on n'ait pas encore établi d'une façon définitive la composition centésimale, autrement dit la formule empirique de l'acide abiétique, de l'acide pimarique, et plus généralement des acides résiniques, — on a depuis longtemps déjà cherché à déterminer la formule de constitution de ces acides.

Parmi les savants qui ont entrepris cette recherche, il en est qui se sont simplement efforcés de construire sur le papier une formule qui cadre avec leurs hypothèses ; les autres ont procédé au contraire par voie analytique.

Ces derniers peuvent être classés en deux groupes : au premier groupe appartiennent les chimistes qui, dans l'étude des résines, particulièrement de la colophane et de ses dérivés, se sont bornés à soumettre ces corps à l'action de réactifs chimiques (acides ou alcalis) ; au second groupe ceux qui ont cherché à déduire une formule de constitution des transformations observées dans la distillation sèche, avec ou sans addition de substances étrangères, sous la pression atmosphérique ou sous pression réduite.

C'est à ce dernier point de vue que nous nous placerons principalement, sans cependant laisser complètement de côté les deux autres.

Tschirch a publié, en 1900, une communication préliminaire sur le même sujet (1).

Nous nous proposons d'examiner ici si la formule indiquée par Tschirch dans ce travail est bien d'accord avec l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude des décompositions pyrogénées de la colophane et de ses dérivés.

L'hypothèse de Tschirch est la suivante :

Si l'on distille de l'acide abiétique avec de la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène, on obtient entre autres produits de la naphtaline et de la méthylnaphtaline. On obtient aussi de la naphtaline en distillant de même la colophane. Si au contraire cette dernière est distillée avec de la chaux éteinte, on n'obtient plus de naphtaline, mais des terpènes. Si l'on chauffe l'acide pimarique avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, on obtient encore des terpènes. Si l'on oxyde l'acide abiétique ou l'acide pimarique, on obtient de l'acide térébique (diméthylparaconique), qui peut être obtenu aussi à partir du pinène. Si l'on oxyde l'acide abiétique par le permanganate en liqueur alcaline, on obtient un acide cétonique. $C^{10}H^{16}O^{3}$, l'acide α-pinonique, qui s'obtient aussi par oxydation du pinène, au moyen du permanganate (2).

Acide térébique :

```
         CO — O
CO²H     |     |
    \   CH²    |
     CH -------
     |
     C
CH³ / \ CH³
```

Acide α-pinonique :

```
           CH³
           |
           CO
CO²H        \  CH ------
|              |       |
CH²  \    /  CH²       |
        CH             |
        |              |
        C -------------
   CH³ /  \ CH³
```

Ces résultats montrent très clairement que la formule de constitution des acides résiniques de la colophane doit contenir à la fois un noyau naphtalique et un noyau terpénique, et que par suite elle doit contenir trois cycles, analogues à ceux du Fichtelite, carbure depuis longtemps connu comme se trouvant associé au rétène dans les tiges fossiles du Pinus uliginosa (3), et dont la formule est la suivante :

Fichtelite $C^{18}H^{32}$ =

```
          CH²     CH²
         /   \   /   \
     CH²      CH      CH²
     |        |        |
     CH²      CH      CH
        \   /    \   /   \
         CH²      CH      CH — CH³
                  |        |
         C³H⁷ — CH         CH²
                    \    /
                     CH²
```

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1er novembre 1900.

(2) Voir les détails de la Bibliographie dans *Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter*, p. 97 et 103.

(3) Hell, *Berichte*, t. XXII, p. 499 ; Bromeis, *Ann. Lieb.*, t. XXXVII, p. 304 ; Bamberger, *Berichte*, t. XXII, p. 635 et 3362 ; Clark, *Ann. Lieb.*, t. CIII, p. 237.

L'acide pimarique et l'acide abiétique seraient ainsi, d'après Tschirch, des dérivés de ce carbure, ou, si l'on veut, d'un octohydrorétène dérivant comme lui du rétène par hydrogénation ; et cette hypothèse expliquerait bien que l'action de la chaleur sur ces corps donne tantôt de la naphtaline et tantôt des terpènes, mais très rarement les deux à la fois. On écrirait donc ainsi les formules de ces deux acides (1), en laissant d'ailleurs indéterminée, pour le moment, la position des groupes OH, des groupes CH^3 et des groupes C^2H^5 :

Acide abiétique $C^{19}H^{28}O^2$

```
COH╱CH²╲C╱CH²╲COH
 ‖       ‖      ‖
CH³ — C╲CH²╱C╲CH ╱C╲CH — CH³      ou
              |         |
       C³H⁷ — C╲CH²╱CH²

                                C³H⁷
                                 |
                                CH — CH²
                          CH ╱          ╲CH²
COH╱CH²╲C╱     ╲C —— CH — CH³
 ‖         ‖          ‖
CH³ — C╲CH²╱C╲CH²╱COH
```

Acide pimarique $C^{20}H^{30}O^2$

```
COH╱CH²╲C╱CH²╲COH
 ‖       ‖      ‖
C²H⁵ — C╲CH²╱C╲CH ╱C╲CH — CH³      ou
               |         |
       C³H⁷ — CH╲ ╱CH²
                CH²

                                C³H⁷
                                 |
                                CH — CH²
                          CH ╱          ╲CH²
COH╱CH²╲C╱     ╲C —— CH — CH³
 ‖         ‖          ‖
C²H⁵ — C╲CH²╱C╲CH²╱COH
```

Ces formules sont d'accord avec les résultats de l'analyse des deux acides, et aussi avec l'hypothèse qu'ils contiennent des groupes OH et non des groupes CO^2H. Tschirch laisse d'ailleurs indécise la question de savoir si ce sont des groupes OH ou des groupes CO^2H qui conviennent le mieux.

Quand ils fournissent de la naphtaline ou ses homologues, ces acides se scindent suivant le schéma,

CH^3

C^3H^7

et quand ils donnent des terpènes, suivant le schéma

CH^3

C^3H^7

Il est connu que la colophane américaine est soumise, dans l'industrie, à la distillation sèche. Elle fournit une portion relativement assez volatile, de couleur brun-rougeâtre, ayant la consistance de l'essence de térébenthine : c'est l'essence vive de résine ; — et une portion moins volatile, de couleur brun foncé, de consistance sirupeuse : c'est l'huile de résine (2). L'une et l'autre ont été très étudiées (3).

Unverdorben a soumis la colophane à la distillation sèche, mais sans en étudier à fond les produits. Il dit seulement avoir obtenu de l'acide acétique, une huile essentielle et une matière résineuse. La formation d'acide acétique dans la distillation sèche d'une matière organique n'a rien qui puisse surprendre.

Pelletier et Walter (*Ann. de Ch. et Phys.*, t. LXVII, p. 329) ont trouvé dans l'essence vive le toluène et un autre carbure bouillant à 150°, de formule C^9H^{12}, qu'ils ont nommé rétinyle et qui est probablement le cumène. Dans l'huile fixe distillant au-dessus de 280°, ils ont isolé un carbure, le rétinol $C^{32}H^{32}$, bouillant à 236°, un corps blanc cristallisé, la métanaphtaline, fondant à 67°, bouillant à 325° ; enfin la naphtaline.

(1) Nous laissons de côté toute discussion sur la formule des terpènes, qui ne rentre pas dans le cadre de cette étude ; et nous choisissons, pour des raisons d'ordre pratique, la plus simple des formules proposées, bien qu'il soit très vraisemblable qu'elle ne représente pas très exactement la constitution de ces corps.

(2) Nous devons nos échantillons d'essence vive à l'obligeance du Dr Rossbach, et ceux d'huile de résine, à la bienveillance de la maison Wolzendorff frères.

(3) Voir la bibliographie complète dans le *Dictionnaire* de Fehling, t. II, p. 775, et dans l'ouvrage déjà cité de Tschirch.

Dumas (*C. R.*, année 1838, p. 460) conteste que la métanaphtaline de Pelletier et Walter soit isomère avec la naphtaline ; il lui attribue la formule $C^{28}H^{24}$ et l'appelle resistérène.

Tous ces résultats concordent bien avec la formule de Tschirch :

CH^3 — C^3H^7 — CH^3 — C^3H^7 — CH^3 — C^3H^7

Naphtaline $C^{10}H^8$ — Toluène $C^6H^5.CH^3$ (1) — Cumène $C^6H^4\langle^{C^3H^7}_{CH^3}$ (2)

Frémy (*Ann. de chim.*, t. LIX, p. 5), en distillant la colophane seule, a obtenu une huile bouillant à 250° ($C^{20}H^{30}O$), dont il n'a pas poursuivi l'étude ; en distillant la colophane avec addition de chaux, il a obtenu un liquide d'odeur éthérée, donnant par fractionnement un liquide volatil, bouillant à 78°, la résinone $C^{10}H^{18}O$ et une huile moins volatile, bouillant à 148°, la résinéone $C^{29}H^{46}O$. Faute d'autres données, nous ne pouvons identifier ces corps.

Schiel (*Lieb. Ann*, t. CXV, p. 96) a obtenu, par distillation sèche de la colophane, un liquide incolore, mobile et réfringent, la colophonone $C^{11}H^{18}O$, bouillant à 90-100° ; un terpène $C^{10}H^{16}$ bouillant vers 190-195° ; enfin deux corps huileux, l'un fluorescent, l'autre non fluorescent, passant à température plus élevée. On voit qu'il y a là production d'un terpène, sans qu'il se forme de naphtaline : il y a donc rupture du noyau naphtalique suivant le schéma déjà indiqué.

Anderson (*Chem. News.*, t. XX, p. 76) a trouvé, dans la fraction 70-80°, de l'acide acétique et de l'heptylène C^7H^{14}; dans la fraction 125-150°, un corps qui paraît correspondre à la colophonone de Schiel mais auquel Anderson attribue, avec le nom de colophonine, une formule différente : $C^7H^{14}O^2$. — Enfin à 157° passe un liquide $C^{20}H^{34}O$, qui paraît être un hydrate de diterpène : $2C^{10}H^{16}, H^2O$. En ce qui concerne l'acide acétique et l'heptylène, il faut remarquer que de tels corps peuvent être aisément déduits des formules indiquées pour les acides abiétique et pimarique, ainsi que tous les carbures aliphatiques dont le nombre d'atomes de carbone ne dépasse pas 19 ou 20.

Curie (*Chem. News.*, t. XXX, p. 189) a distillé la colophane, soit seule, soit avec du soufre. Dans le premier cas, les portions passant au dessus de 360° contiennent, avec de la colophane non décomposée, des acides et des phénols (ceci paraît peu exact), ainsi que de la métanaphtaline (résistérène). — Dans le second cas, Curie dit avoir obtenu un corps bouillant vers 400°, de formule $C^{11}H^{10}$, qu'il nomme colophtaline, et qui jouirait de propriétés très curieuses.

Tilden (*Berichte*, t. XIII, p. 1604) trouve dans les fractions les plus volatiles de l'aldéhyde isobutyrique (au-dessous de 80°), et deux carbures, un heptane C^7H^{16} (95-99°) et un heptine C^7H^{12} (103-104°). Les fractions plus élevées contiennent un terpène $C^{10}H^{16}$.

Tilden, en collaboration avec Armstrong, a plus tard complété ce travail en indiquant un autre carbure $C^{10}H^{20}$, passant entre 170 et 200°.

Renard (*Ann. de Chim. et Phys.*, 6e série, t. I, p. 223), dans un travail très important sur les produits de la distillation de la résine, indique les corps suivants :

Pentane C^5H^{12}	35°- 38°	Hexahydrocumène C^9H^{18}	147°-150°
Amylène C^5H^{10}	35°- 40°	Nonène C^9H^{16}	154°-157°
Aldéhyde isobutyrique C^4H^8O	60°- 62°	Cumène C^9H^{12}	151°
Hexane C^6H^{14}	64°- 66°	Térébenthène $C^{10}H^{16}$	154°-157°
Hexylène C^6H^{12}	67°- 70°	Térébenthène $C^{10}H^{16}$	169°-173°
Acide acétique $CH^3.CO^2H$	70°- 80°	Hexahydrocymène $C^{10}H^{20}$	171°-173°
Hexahydrotoluène C^7H^{14}	95°- 98°	Acide valérianique $C^4H^9.CO^2H$	173°-175°
Aldéhyde valérianique $C^5H^{10}O$	96°- 98°	Cymène $C^{10}H^{14}$	175°-178°
Heptène C^7H^{12}	103°-105°	Métaéthylpropylbenzène $C^{11}H^{16}$	193°-195°
Toluène C^7H^8	111°	Dioctène $C^{16}H^{28}$	260°
Hexahydroxylène C^8H^{16}	120°-123°	Naphtaline $C^{10}H^8$	dans les fractions supérieures.
Octène C^8H^{14}	129°-132°		
Xylène C^8H^{10}	136°		

(1) Il y a là une erreur d'interprétation. Pelletier et Walter ont étudié les produits de distillation de la colophane *des Landes*, contenant, non de l'acide abiétique, mais de l'acide pimarique. C'est donc à partir de la formule développée de ce dernier acide qu'il faudrait expliquer la formation de toluène. Or, comme elle contient un groupe C^2H^5 à la place du groupe CH^3 fixé au noyau naphtalique de l'acide abiétique, il en résulte que le mode de dédoublement proposé ci-dessus fournirait, non du toluène, mais de l'éthylbenzène. M. V.

(2) Cette formule est celle du cymène $C^{10}H^{14}$ et non du cumène C^9H^{12}. M. V.

Il n'est pas difficile de faire dériver tous ces corps des formules proposées par Tschirch, en tenant compte des modifications si nombreuses et si profondes que font subir aux hydrocarbures les réactions pyrogénées. Naturellement tous ces corps n'ont pas été trouvés par Renard dans les produits d'une seule distillation, mais il a dû en faire plusieurs, en étudiant successivement les produits de chacune d'elles (1). En laissant de côté les carbures aliphatiques, dont la production s'explique sans peine, et les carbures aromatiques dont nous avons déjà expliqué la genèse, nous aurons, pour les autres, les modes de dédoublement suivants (2) :

CH^3 CH^3 C^3H^7

Toluène et ses hydrures

CH^3 CH^3 C^3H^7

Xylène et ses hydrures

CH^3 CH^3 C^3H^7

Cumène et ses hydrures (3)

CH^3 CH^3 C^3H^7

Cymène et ses hydrures

CH^3 CH^3 C^3H^7

Métaéthylpropylbenzène

Kelbe (*Lieb. Ann.* t. CCX, p. 1) a trouvé dans l'essence de résine : le toluène (108-115°) ; les acides isobutyrique, caproïque, valérianique, œnanthylique, octylique, nonylique et undécylique ; le métaisocymène (170-178°), l'alcool méthylique, et 25 % de colophane non décomposée.

Avec ses élèves Lwolff et Baur (*Berichte*, t. XVI, p. 351), il a continué ces recherches sans y ajouter grand chose de nouveau. Ils ont trouvé seulement un carbure, distillant de 190 à 200°, et qui est un métaisobutyltoluène $C^6H^4(CH^3)(C^4H^9)$. La formation de ce dernier corps s'explique par le schéma suivant (4).

(1) Ceci est inexact. Renard a opéré sur un échantillon homogène d'essence vive industrielle, provenant d'une usine de Mont de-Marsan, et ayant subi, à l'usine même, une première rectification. M. V.

(2) Ici encore, les recherches de Renard ayant porté sur des produits d'origine landaise, c'est de la formule proposée pour l'acide pimarique qu'il faudrait chercher à faire dériver celle de ces divers carbures. Nous avons déjà indiqué plus haut que le mode de dédoublement proposé pour expliquer la formation du toluène fournirait dans ce cas de l'éthylbenzène ; celui qui correspond au xylène fournirait du paraméthylbenzène ; celui qui correspond au cumène fournirait du butylbenzène ; celui qui correspond au métaéthylpropylbenzène fournirait du métaéthylbutylbenzène. M. V.

(3) Le cumène est généralement considéré comme un isopropylbenzène et non comme un propylbenzène. M. V.

(4) Ce schéma conduit au métaisoamyltoluène $C^{12}H^{18} = C^6H^4(CH^3)(C^5H^{11})$ et non au métaisobutyltoluène $C^{11}H^{16} = C^6H^4(CH^3)(C^4H^9)$.

En outre, les auteurs négligent de signaler ici que Baur (*Thèse* Tübingen, 1883) a trouvé aussi dans l'essence vive (fraction 160-190°) un isomère du métaisobutyltoluène, le parabutyltoluène, dont il serait moins facile de faire dériver la formule de celle de l'acide abiétique. M. V.

CH^3 CH^3

C^3H^7

Renard (*C. R.*, t. CXIX, p. 652) a trouvé dans le goudron de pin (fraction 250-280°) un carbure $C^{14}H^{22}$ et un autre carbure $C^{14}H^{26}$ qui est peut-être le dodécahydrure du ditolyle $(H^6C^7H^7-)^2$.

Dans les portions bouillant au delà de 300°, il a trouvé (*C. R.*, t. CXIX, p. 1276) le ditérébenthyle $C^{20}H^{30}$, le ditérébenthylène $C^{20}H^{28}$, enfin, comme avant lui Ekstrand, le rétène. Les phénols comprenaient : 40 °/₀ de monophénols, 20,3 °/₀ de gaïacol, 37,5 °/₀ de crésol et d'homologues.

Le ditérébenthyle $C^{20}H^{30}$ est un homologue de l'octohydro rétène $C^{18}H^{26}$, duquel dérivent, dans l'hypothèse de Tschirch, les acides abiétique et pimarique.

Morris (*Thèse* Würtzbourg. 1882) a trouvé dans l'essence de résine un carbure, l'heptine C^7H^{12}, bouillant à 100-105°, qui, étudié de plus près, lui a paru être l'hydrate du méthylpropylisoallylèneglycol.

Il a aussi, en distillant de la colophane avec du soufre, obtenu un carbure, cristallisant dans la benzine ou l'alcool en prismes jaune clair, fondant à 84-85°, de formule $(C^5H^6)^5$.

Bruyants (*Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 2ᵉ série, t. LXI, p. 539 et t. LXII, p. 370) distille l'acide pimarique sur de la chaux et obtient : de l'éthylène C^2H^4, du propylène C^3H^6, de l'amylène C^5H^{10}, de l'acétone $CH^3.CO.CH^3$, de la méthyléthylcétone $CH^3.CO\,C^2H^5$, de la diéthylcétone $C^2H^5.CO.C^2H^5$, du toluène C^7H^8, du xylène C^8H^{10}, du méthyléthylbenzène C^9H^{12}, un terpène $C^{10}H^{16}$, et un diterpène $C^{20}H^{32}$. Parmi tous ces corps, le seul composé nouveau qui nous intéresse ici est le méthyléthylbenzène, dont la formation à partir de l'acide pimarique s'explique par le schéma :

C^2H^5 CH^3

C^3H^7

Ciamician (*Berichte*, t. XI, p. 269) obtient des résultats analogues en distillant l'acide abiétique avec de la poudre de zinc, dans un courant d'hydrogène. Le distillat, purifié par la vapeur d'eau, et débarrassé d'acides et de phénols par ébullition sur du sodium, contient du toluène, du méthyléthylbenzène, de la naphtaline, de la méthylnaphtaline.

Smith, par une distillation à la vapeur surchauffée, obtient du benzène, et, à température plus élevée, du toluène.

Wallach et Rheindorff (*Lieb. Ann.*, t. CCLXXI, p. 302), distillent la colophane, sans séparation préalable de l'essence qu'elle contient. Ils obtiennent du pinène $C^{10}H^{16}$ et un diterpène $C^{20}H^{32}$, ce dernier formé vraisemblablement par condensation aldolique.

Kraemer et Spilker (*Berichte*, t. XXXII, p. 3614), ont obtenu, par distillation de la colophane sèche, un carbure $C^{18}H^{28}$ dont ils ont déterminé le poids moléculaire, et en ont conclu que cette distillation peut être représentée par l'équation :

$$C^{19}H^{28}O^2 = C^{18}H^{28} + CO^2,$$

ce qui confirme la formule de Mach pour l'acide abiétique.

Liebermann (*Berichte*, t. XVII, p. 1884), en traitant l'acide pimarique par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, a obtenu un carbure dont la formule paraît être $C^{20}H^{34}$. L'acide pyroquinique, traité de même, donne le même corps.

Haller (*Berichte*, t. XVIII, p. 2165), élève de Liebermann, continuant ses recherches dans la même direction, a obtenu des terpènes.

Vesterberg (*Berichte*, t. XIX, p. 2167), étudiant de même l'acide pimarique, a obtenu du dihydrure de colophène $C^{20}H^{34}$.

Emmerling (*Berichte*, t. XII, p. 1444), distillant l'acide abiétique avec du chlorure de zinc, obtient de l'heptylène C^7H^{14}.

Laurent (*Ann. de Chim. et Phys.*, 2ᵉ série, t. LXXII, p. 383), en distillant l'acide pimarique dans le vide, pense avoir obtenu un nouvel acide, l'acide pyromarique.

Bischoff et Nastvogel (*Berichte*, t. XXIII, p. 1919) ont distillé aussi la colophane sous pression réduite (30 millimètres). A 248-250° passe une huile incolore, qui par refroidissement devient dure et cristalline. Elle est dextrogyre et correspond à la formule $C^{40}H^{58}O^3$: ils l'ont nommée anhydride isosylvique. A 216-219° passe un diterpène, le colophène $C^{20}H^{32}$. Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur ce travail.

Tschirch et Koritschoner (*Moniteur Scientifique*, t. XVIII, p. 435, 1904), ont soumis à la distillation sèche la térébenthine du Pinus Palustris ; avec des acides acétique, formique et succinique, ils ont obtenu dans les fractions les moins volatiles un corps cristallisable, qu'ils ont identifié avec le rétène. Tschirch et Schmidt, dans un travail qui sera prochainement publié, ont trouvé aussi le rétène parmi les produits de la distillation sèche des acides résiniques du Pinus Laricio.

Les relations étroites que présente le rétène avec les formules proposées par Tschirch pour les acides

résiniques ont déjà été indiquées par Tschirch et Koritschoner : elles se résument par les schémas suivants :

```
     CH   CH
    //  \ /  \\
  CH     C     CH
  |      ||    |
  CH     C     C
    \\  / \\ // \
     CH    C     C. CH3
           |     ||
CH3 \      |     ||
     >CH — C     CH
CH3 /       \\  /
              CH
```

Rétène $C^{18}H^{18}$

```
      CH2   CH2
     /   \ /   \
  CH     C      CH
  ||     ||     ||
  CH     C      C
    \   / \    / \
     CH2   CH     CH — CH3
           |      |
CH3 \      |      |
     >CH — CH     CH2
CH3 /         \  /
               CH2
```

Octohydrorétène $C^{18}H^{26}$

```
            CH2   CH2
           /   \ /   \
        COH     C     COH
        ||      ||    ||
CH3 — C         C     C
        \      / \   / \
         CH2     CH    CH — CH3
                 |     |
CH3 \            |     |
     >CH — CH          CH2
CH3 /          \      /
                 CH2
```

Acide abiétique $C^{19}H^{28}O^2$

Nous avons également soumis à la distillation sèche de la colophane brute, de la colophane débarrassée d'essence par un long traitement à la vapeur d'eau, de l'acide abiétique amorphe, etc., en conduisant l'opération tantôt vite, tantôt lentement. Les résultats de toutes ces opérations ayant été à peu près les mêmes, il nous suffira d'en décrire une.

75 grammes d'« acide de Maly » ont été chauffés au bain de sable dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Il passa d'abord un peu d'un liquide aqueux, d'odeur piquante et empyreumatique, puis, de 144 à 260°, un liquide mobile, d'odeur piquante, jaune clair (rendement 10 grammes). — De 260 à 300° passent 14,7 gr. d'un liquide sirupeux, d'odeur goudronneuse et aromatique, jaune clair et opalescent ; de 300 à 360°, 7 grammes d'un liquide analogue, mais plus épais ; au delà de 360°, 14,3 gr. d'une huile brune et sirupeuse, ayant l'odeur du phénol. — Ces deux dernières fractions avaient une forte fluorescence bleue. Enfin il restait dans la cornue du charbon brillant.

Dans les fractions aqueuses obtenues d'abord, on a pu déceler directement la présence des acides acétique et formique. Ni dans le récipient, ni dans le col de la cornue, on n'a constaté la sublimation d'acide succinique. Cependant on en a trouvé un peu dans les deux fractions suivantes : pour le caractériser, on a dissous dans l'éther une petite quantité de chacune d'elles, on a agité la solution avec une solution de soude caustique à 1 $^0/_0$, on a décomposé le sel alcalin par l'acide sulfurique étendu, séparé par filtration le précipité brun obtenu, et évaporé à sec la liqueur filtrée. Le résidu de cette évaporation, repris par l'alcool chaud et débarrassé par filtration du sulfate de sodium, a été évaporé de nouveau jusqu'à sec, et redissous dans l'eau. La solution ainsi obtenue présentait bien les caractères de l'acide succinique. Cet acide est un produit constant de la distillation des résines de conifères.

Les fractions supérieures ont été soumises à des essais de purification (élimination des acides et des phénols), par extraction de la solution éthérée avec une solution de soude caustique à 1 $^0/_0$, et par digestion au réfrigérant ascendant avec du sodium métallique). Après ces traitements, nous avons cherché à fractionner, de manière à obtenir des produits à point d'ébullition constant. Malheureusement nous n'y pûmes parvenir, le thermomètre variant toujours ; dans le cas le plus favorable, nous dûmes nous contenter de recueillir les produits passant dans un intervalle de 10°. Les huiles ainsi obtenues, incolores ou peu colorées au début, sont devenues plus foncées après quelques jours de séjour à l'air.

Nous avons alors renoncé à les analyser, et les avons abandonnées dans un endroit frais, pour faciliter leur cristallisation, s'il y avait lieu.

Après 6 mois environ, les huiles provenant des fractions les plus foncées et les moins volatiles ont donné un dépôt solide, que l'on a purifié par compression dans du papier à filtres et cristallisation dans l'alcool. Il s'est formé ainsi des cristaux incolores, brillants, réunis en houppes, qui ont été séchés et analysés. Ils fondaient à 98°.

	Trouvé	Calculé pour $C^{18}H^{18}$
C.	92,06	92,30
H.	7,70	7,69

Ce corps est donc le rétène $C^{18}H^{18}$.

Le même corps a été obtenu déjà par Kelbe (*Lieb. Ann.*, t. CCX, p. 1) en distillant l'huile de résine avec du soufre ou avec du perchlorure de phosphore : le produit distillé se solidifiait en cristaux, qui recristallisaient dans l'alcool en feuillets d'un éclat nacré, fondant à 94-95°.

Il a été trouvé aussi par Knauss, Fehling (*Lieb. Ann.*, t. CVI, p. 388), Fritzche (*Bull. de l'Acad. de Saint-Petersbourg*, t. XVII, p. 68), dans le goudron de nombreux conifères. Ström (*Archiv. de Pharm.*, année 1899, p. 542) l'a extrait en grande quantité du goudron résineux de Norvège (30 kilogrammes de goudron donnent 250 grammes de rétène pur). Le « suif de goudron », obtenu à la fin des distillations de goudron dans la fabrication de l'huile de goudron, est formé presque exclusivement de rétène, comme l'a montré Ekstrand (*Lieb. Ann.*, t. CLXXXV, p. 75). Le rétène accompagne le Fichtelite dans les dépôts de tourbe de Redwitz (Bavière), dans les résines fossiles que l'on trouve dans les troncs de sapins des mines de houille de Ussnacht (Suisse), dans les résines fossiles analogues des mines de Holtegaard

(Danemark). Renard (*Moniteur Scientifique*, année 1895, p. 91) a trouvé le rétène dans le goudron du pin maritime.

La facilité avec laquelle le rétène peut être extrait de l'huile de résine est d'ailleurs mise en évidence par ce fait que ce mode de préparation a fait l'objet d'un brevet (*Aktiengesellschaft für chemische Industrie*, à Rheinau, Bade. — Br. all. n° 43802, classe 12, du 12 septembre 1887). La méthode brèvetée consiste à mélanger l'huile de résine avec 1/3 de son poids de soufre, et à chauffer le tout dans un vase de fer au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Le résidu, soumis à des extractions par l'alcool, la benzine, l'éther de pétrole, etc., et à des recristallisations, fournit le rétène pur.

Nous nous sommes proposé de vérifier ces indications, et nous avons employé dans ce but de l'huile de résine industrielle, destinée à la fabrication d'encre d'imprimerie, de graisse à courroies, etc., et provenant de la maison Wolzendorff frères, à Breslau-Gräbschen, que nous remercions ici de son obligeance. A froid, ce produit avait la couleur et la consistance du miel : il était traversé çà et là de petites aiguilles cristallisées, qu'il a malheureusement été impossible d'isoler. A chaud, c'était un liquide visqueux, brun, transparent, avec une forte fluorescence bleue.

Nous avons employé comme cornue une capsule de fer, ronde et assez haute, portant une rainure dans laquelle était luté au plâtre un couvercle voûté, percé d'un trou. Dans ce trou était fixé un large tube de verre, servant de réfrigérant ascendant.

Un chauffage modéré suffit pour provoquer la réaction, qui donne, avec des vapeurs à odeur désagréable, des torrents d'hydrogène sulfuré. Elle est achevée au bout d'une demi-heure.

Après refroidissement, ce qui exige environ 16 heures, nous avons ouvert la cornue, et nous trouvâmes la paroi intérieure garnie de houppes brunes, luisantes, pendant que le fond était garni d'un goudron noir et épais. Les cristaux ont été dissous avec précaution, et soumis à une double recristallisation dans l'alcool, en présence de noir animal, ce qui donna des houppes d'éclat nacré, d'un blanc de neige, fondant à 98°. C'était donc du rétène.

L'explication de cette réaction est la suivante :

L'huile de résine contient des hydrorétènes ; le soufre agit, sur eux, comme déshydrogénant, en donnant de l'hydrogène sulfuré.

Le perchlorure de phosphore, employé par Kelbe, doit jouer un rôle analogue : il doit se dégager HCl, et vraisemblablement, avec le rétène, il doit se former des dérivés chlorés.

La présence d'hydrorétènes dans l'huile de résine est une nouvelle preuve en faveur de l'hypothèse de Tschirch, que les hydrorétènes sont les corps fondamentaux dont dérivent les acides résiniques des résines de conifères.

Par exemple, le tétrahydrorétène est un liquide incolore, qui, exposé longtemps à l'air, se transforme en rétène. Nous avons vu que les fractions supérieures de la distillation de la colophane, exposées longtemps à l'air, fournissent des cristaux de rétène : l'existence de tétrahydrorétène dans ces fractions est rendue par là très probable. Il doit d'ailleurs se produire dans cette même distillation, outre le tétrahydorétène, d'autres hydrorétènes plus hydrogénés.

En résumé : *Parmi les nombreux produits de distillation de la colophane ou des acides résiniques, énumérés plus haut, nous n'en avons trouvé aucun qui soit en désaccord avec les formules de Tschirch. Plusieurs au contraire* (naphtaline, résène, terpènes, etc.), *sont de sérieux arguments en sa faveur.*

Pour être complet, nous devons indiquer ici encore quelques formules différentes antérieurement proposées pour les acides résiniques.

Un des premiers qui ait étudié à un point de vue général l'origine des résines et particulièrement de la colophane, est Rose (*Pogg. Ann.*, t. XXXIII, p. 33 ; t. XLVI, p. 322 ; t. XLVIII, p. 61 ; t. XLIX, p. 219 ; t. LIII, p. 365) : comme la plupart des chimistes de cette époque, il considérait les résines comme des produits d'oxydation des terpènes. Par des analyses plus ou moins concordantes, il parvint à attribuer à toutes les résines un radical commun d'où elles dérivaient par oxydation (1) : ce radical était la formule attribuée par Dumas à l'essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}$, de sorte que l'on avait pour les résines la formule

$$2\,C^{10}H^{16} + O = C^{20}H^{32}O.$$

Ce radical $C^{20}H^{32}$ a été envisagé également par Berzélius, Liebig, Thomson et Laurent. Mais Tschirch a montré que l'oxydation de l'essence de térébenthine à l'air donne presque exclusivement des résènes et non les acides résiniques.

Une autre théorie de la formation des résines a été donnée plus tard par Franchimont (*Archives néerland. des sc. ex. et nat.*, t. VI, p. 426), qui l'a basée sur des analyses insuffisantes et sur une formule très douteuse. Il divise les résines en deux séries : l'une, correspondant à la formule $C^{36}H^{60}O^{3}$, dérive du benzoterpène $C^{6}H^{10}$, qu'il représente par la formule

```
      CH³
         \
CH³       CH
|         ||
HC        CH
   \     /
     CH
```

et l'autre du naphtoterpène $C^{10}H^{16}$, qu'il représente par

```
          CH³    CH
             \  /    \\
CH³           C        CH
|             ||       |
CH            C        CH³
   \\       /   \
     CH          CH³
```

(1) Voir le développement de cette hypothèse dans Tschirch, *die Harze und die Harzbehälter*, p. 48.

Les deux séries correspondent donc à des corps acycliques (1).

Récemment, Bischoff et Nastvogel (*Berichte*, t. XXIII, p. 1919) ont émis une autre hypothèse qui a eu beaucoup de succès. Distillant de la colophane sous une pression de 30 millimètres, ils ont trouvé dans le distillat un corps cristallin de formule $C^{40}H^{58}O^{3}$, l'anhydride isosylvique, et un diterpène $C^{20}H^{32}$ qu'ils ont nommé colophène.

L'anhydride isosylvique, dissous dans un alcali, soumis à des extractions par l'éther, et précipité par l'acide acétique, a donné un produit incolore de formule $C^{20}H^{30}O^{2}$, l'acide isosylvique, qu'ils ont considéré comme isomère de l'acide abiétique ou sylvique.

En résumé, la distillation de la colophane sous pression réduite donne comme produits principaux le colophène et l'anhydride isosylvique $C^{40}H^{58}O^{3}$.

Si l'on part de la formule des terpènes de Kékulé

```
       CH3
        |
        C
      //  \
    CH      CH
    |       ||
    CH2     CH
      \    /
        CH
        |
       C3H7
```

on attribuera au colophène la formule

```
       CH3              C3H7
        |                |
        C                CH
      //  \            /    \
    CH     CH  —  HC          CH2
    |      |      |           |
    CH2    CH  —  HC          CH
      \   /          \      //
       CH              C
       |               |
      C3H7            CH3
```

qui, doublée encore une fois et oxydée, donnera celle de l'anhydride isosylvique :

```
       CH3               C3H7            C3H7                CH3
        |                 |               |                   |
        C                 CH              CH                  C
      //  \             /    \          /    \              /   \\
    CH     CH  —  CH          CH2   CH2        CH  —  CH          CH
    |      |      |           |     |          |      |           |
    CH2    CH  —  CH          CH  — CH         CH  —  CH          CH2
      \   /          \      /          \      /          \      /
       CH              C ———————————————— C                CH
       |               |                  |                |
      C3H7             OC ————— O ————— CO               C3H7
```

Bruylants (*Bull. de l'Acad. Roy. de Belg.*, 2e série, t. LXI, p. 539, et t. LXII, p. 370) a émis aussi une hypothèse sur la constitution de l'acide pimarique. Il admet que cet acide résulte de l'union de 2 molécules d'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$, dans l'une desquelles le groupe propyle $C^{3}H^{7}$ s'est transformé par oxydation en propionyle $C^{3}H^{5}O^{2}$:

```
C3H7 \                  / CH3
       C6H6  —  C6H6
CH3  /                  \ C3H5O2
```

Sous l'action de la chaleur, cette molécule se dédoublerait en terpène non oxydé $C^{3}H^{7}C^{6}H^{6}CH^{3}$ et en produit oxydé, $CH^{3}C^{6}H^{6}C^{3}H^{5}O^{2}$, dont la décomposition fournit des acides (propionique, acétique, formique), en même temps que les acétones correspondantes et que les carbures.

$$C^{6}H^{5} - CH^{3}$$
$$CH^{3} - C^{6}H^{4} - CH^{3}$$
$$CH^{3} - C^{6}H^{4} - C^{2}H^{5}$$

Oudemans (*Lieb. Ann.*, t. CLXX, p. 213), en distillant l'acide podocarpique sur de la poudre de zinc, a obtenu un carbure $C^{15}H^{12}$, le mésanthrène ou méthylanthracène. La distillation sèche du podocarpate de calcium lui a donné un carbure, le carpène $C^{9}H^{14}$, qui ressemble aux terpènes, le p-crésol $C^{7}H^{8}O$, un phénol $C^{16}H^{22}O$ et l'hydrocarpol $C^{16}H^{20}O$. Il explique la formation de ces corps par les relations

$$\underset{\text{Podocarpate}}{C^{34}H^{42}CaO^{6}} = CO^{3}Ca + CO + C^{16}H^{22}O + C^{16}H^{20}O$$

$$C^{16}H^{22}O = C^{9}H^{14} + C^{7}H^{8}O$$

Quant à la distillation de l'acide podocarpique seul, elle fournit d'abord un anhydride

$$2\ C^{17}H^{22}O^{3} = C^{34}H^{42}O^{5} + H^{2}O$$

(1) Voir de même l'ouvrage précité de Tschirch, p. 96.

qui, se dédoublant à son tour, donne CO, CO^2, de l'hydrocarpol, et, comme produits secondaires, du méthane, du méthanthrol, de l'eau, et vraisemblablement aussi du carpène et du p-crésol. Se basant sur ces recherches préliminaires très soigneusement faites, Oudemans, cherchant le premier à déduire la constitution et la formule d'un acide résinique de l'étude de ses produits de décomposition, a proposé pour l'acide podocarpique la formule :

```
                                            CH³      CH³
                                            |        |
              COH ═══ CH                    CH ──── CH
             /          \                  /          \
CO²H ─ C<                 >C ─ CH<                     >CH
             \\          //                \          //
              CH ──── C                     CH ──── CH
                      |                     |
                      CH³                   CH³
```

D'autres auteurs ont aussi émis des vues analogues sur la constitution des acides résiniques, sans cependant conclure d'une façon aussi nette.

Bruno Bruhn (*Chem. Zeitung*, année 1900, p. 1105), sans avoir fait d'expériences personnelles, a émis des idées qui, tout en étant différentes de celles de Bischoff et Nastvogel, s'en rapprochent assez, soit au point de vue du rapprochement entre le colophène et l'anhydride isosylvique (qu'il nomme sylvique), soit au point de vue du processus de l'oxydation, par transformation du groupe méthyle en un groupe carboxyle, etc.

Il part de la formule du pinène de Wagner et Baeyer, et écrit ainsi le colophène (dipinène) :

```
      CH³                           CH³
      |                             |
      CH ──────── CH                CH ──────── CH
     //  CH³ \    /\               /  CH³ \    /\
CH<           >C<    >CH ─ CH<             >C<    >CH²
     \   CH³ /    \/               \  CH³ /    \/
      CH² ──────── CH               CH² ──────── CH
```

L'oxydation d'un des groupes méthyle conduit à l'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^2$.

```
      CO²H                          CH³
      |                             |
      C ──────── CH                 CH ──────── CH
     //  CH³ \    /\               /  CH³ \    /\
CH<           >C<    >CH ─ CH<             >C<    >CH²
     \   CH³ /    \/               \  CH³ /    \/
      CH² ──────── CH               CH² ──────── CH
```

Maly a constaté que l'acide cristallisé de la colophane, exposé à l'air, surtout à chaud, augmente de poids, c'est-à-dire absorbe de l'oxygène. Bruhn base sur ce fait une hypothèse sur la genèse de l'acide abiétique : il admet qu'un second groupe méthyle du même noyau (devenu plus accessible à l'oxydation) s'oxyde à son tour, en même temps qu'il se dégage CO^2. D'où la formule

```
                                    CH³
                                    |
      CH ──────── CH                CH ──────── CH
     //  CH³ \    /\               /  CH³ \    /\
CH<           >C<    >CH ─ CH<             >C<    >CH²
     \   CO²H /   \/               \  CH³ /    \/
      CH² ──────── CH               CH² ──────── CH
```

ou

```
                                    CH³
                                    |
      CH ──────── CH                CH ──────── CH
     //  CH³ \      \\             /  CH³ \    /\
CH<           >CH     >C ─ CH<             >C<    >CH²
     \   CO²H /     /              \  CH³ /    \/
      CH² ──────── CH               CH² ──────── CH
```

Bruhn considère la seconde de ces formules comme représentant mieux l'acide abiétique.

L'huile de résine, c'est-à-dire la portion la moins volatile des produits de la distillation de la colophane, lui paraît être un corps homogène, ou peu s'en faut : elle est constituée, d'après lui, « (avec

des quantités variables, mais toujours faibles, de colophène), par un corps résultant d'une transformation simple de la molécule abiétique ».

« Si on enlève CO^2 à la formule précédente, il se produit un corps qui n'a besoin que de perdre 2H (chose facile à cette température) pour donner le carbure

```
                                                   CH³
                                                    |
      CH ——— CH                                    CH ——— CH
     //        \\                                 /    CH³   / \
 CH<             >C ———— CH<                          >C<     >CH² = C¹⁸H²⁶. »
     \         /            \                          CH³   \ /
      CH² ——— CH             \                    /CH ——— CH
                \                                /
                 CH² ——— CH²
```

Nous ne pouvons admettre cette conclusion de Bruhn, que l'huile de résine soit représentée par la formule qui précède, parce que nous savons, par le nombre des substances qu'en ont été extraites, que ce n'est pas un corps unique. Mais il faut noter que la formule précédente représente un dérivé du phénanthrène, et que le rétène est aussi un dérivé du phénanthrène, le 8-méthyl-5-métaéthylphénanthrène.

Bien que purement théorique, le travail de Bruhn nous paraît intéressant : il tend vers le même but que le nôtre, et le résultat auquel il aboutit confirme notre théorie en ce qui concerne la nécessité d'un noyau tricyclique pour représenter les acides résiniques.

Fahrion (*Zeitschrift f. angew. Chemie*, 1901, p. 1208 ; *Moniteur scientifique*, 1er mai 1903, p. 358) a calculé que, le pinène se transformant en cymène quand on le chauffe avec de l'iode, l'acide sylvique doit posséder aussi deux noyaux benzéniques partiellement hydrogénés, deux groupes méthyle, et, en position para par rapport à ces derniers, deux chaînes latérales en C^3 ; avec cette particularité que, dans l'une des quatre chaînes latérales, un groupe méthyle doit être remplacé par un groupe carboxyle. Enfin l'acide sylvique possède, d'après lui, deux doubles liaisons.

Ces spéculations concordent mieux avec la formule de Bruhn qu'avec le noyau tricyclique de Tschirch.

On voit que, eu égard aux faits actuellement acquis, l'idée de Tschirch, que les acides résiniques des conifères, et particulièrement l'acide abiétique, dérivent d'un hydrorétène, paraît la plus acceptable. Elle concorde avec tous les faits connus, et aucun n'est en désaccord avec elle.

Etude de la colophane.

Par **M. le Dr W. Fahrion.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1904, pp. 239-241 ; 19 février 1904).

J'ai publié sous ce titre, il y a deux ans (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1901, p. 1197 ; *Moniteur scientifique*, 1er mai 1903, p. 349) un travail dont les conclusions principales étaient les suivantes : *la colophane d'Amérique contient comme composant essentiel un acide, soluble dans l'éther de pétrole, de formule $C^{20}H^{30}O^2$, qui peut être d'ailleurs un mélange de plusieurs isomères ; cet acide a une forte tendance à l'autoxydation, et fournit alors des produits insolubles dans l'éther de pétrole.*

Ces deux conclusions viennent d'être combattues par Tschirch et Studer (*Arch. der Pharm.*, t. CCXLI, p. 495) (1). Ils trouvent dans la colophane américaine trois acides isomères de formule $C^{19}H^{28}O^2$, les acides α, β, et γ-abiétiques. Ils ne contestent pas que les acides résiniques ne soient sujets à des oxydations qui les transforment en produits amorphes. Ils admettent aussi que la colophane pulvérulente, exposée à l'air, devient moins soluble dans l'éther de pétrole et acquiert un indice de saponification plus élevé. Mais comme ils ont trouvé que l'acide α-abiétique est moins soluble dans l'éther de pétrole et a un indice de saponification plus élevé que les acides β-et γ-abiétiques, ils croient que ce phénomène s'explique moins bien par une autoxydation que par l'hypothèse d'une transformation moléculaire des acides β et γ en acide α.

Bien que Tschirch et Studer aient apporté une grande abondance de preuves en faveur de la formule $C^{19}H^{28}O^2$, il reste encore différentes contradictions à expliquer, même si on laisse complètement de côté la question de l'autoxydation. Avant tout, il faut rappeler que la différence entre les données analytiques des acides $C^{20}H^{30}O^2$ et $C^{19}H^{28}O^2$ est très faible, et généralement inférieure aux erreurs d'expérience.

Ce que les auteurs antérieurs ont décrit, soit comme *acide abiétique*, soit comme *acide sylvique*, doit aujourd'hui être considéré comme un mélange d'acides α–, β– et γ–abiétiques, puisque Tschirch et Studer n'ont pas trouvé d'autre acide dans la colophane. Le rapport suivant lequel ces acides sont mélangés, la présence ou l'absence de l'un ou de l'autre dans le mélange, ne peuvent avoir d'influence sur les résultats de l'analyse, celle-ci devant toujours donner des nombres concordants avec la formule

---

(1) Voir plus haut le mémoire dont il s'agit.

$C^{19}H^{28}O^2$. Or, c'est bien le cas, comme le montre le tableau ci-dessous, pour les résultats de divers auteurs antérieurs ; mais non pour ceux de Tschirch et Studer :

	Nombre des combustions	Carbone	Hydrogène
Calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$	—	79,47	9,93
Calculé pour $C^{19}H^{28}O^2$	—	79,17	9,72
Siewert	4	79,14	9,75
Haller	2	78,75	9,70
Mach	11	78,87	9,84
Tschirch et Studer	3	78,05	9,56

Siewert (*Zeitschr. f. d. ges. Nat. Wiss.*, t. XIV, p. 311) dont les résultats s'accordent très bien avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$, accepte cependant la formule $C^{20}H^{30}O^2$ proposée d'abord par Trommsdorff, adoptée ensuite par Liebig et Rose. Haller (*Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 2166) n'indique aucune formule, mais Liebermann (même page, en note) fait remarquer que les résultats de Haller, comme les siens propres (qui ne paraissent pas avoir été publiés) concordent assez mal avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Mach (*Monatshefte*, t. XIV, p. 186) est le premier qui rejette cette formule et adopte la formule $C^{19}H^{28}O^2$, en se basant uniquement sur les résultats de ses combustions, car la moyenne des 19 déterminations qu'il a faites du poids moléculaire de son acide abiétique lui a donné le nombre 301. Tschirch et Studer se tirent d'affaire en émettant l'opinion que le « vieil acide abiétique-sylvique » doit être un mélange. Mais à quel constituant de ce mélange peut-on attribuer ce fait que, au lieu des 11,11 % d'oxygène qu'exige la formule $C^{19}H^{28}O^2$, ils en trouvent 12,30 % ?

J'ai moi-même déterminé uniquement le poids moléculaire de l'acide abiétique-sylvique au moyen de son indice d'acide. A mon avis, cette méthode, appliquée à un acide parfaitement pur (1) doit donner des résultats au moins aussi précis que la méthode ébullioscopique ; en d'autres termes un acide $C^{20}H^{30}O^2$ doit donner un indice d'acide égal à 185,4, et un acide $C^{19}H^{28}O^2$ doit donner un indice d'acide égal à 194,4. J'ai trouvé les valeurs 181,6 et 182,6, correspondant aux poids moléculaires 308,4 et 306,7 (calculé pour $C^{20}H^{30}O^2$: 302 — pour $C^{19}H^{28}O^2$: 288). Mais j'ai pu montrer que les échantillons étudiés, malgré leur état cristallisé, n'étaient pas parfaitement purs ; ils contenaient de petites quantités de substances neutres et d'acides insolubles dans l'éther de pétrole. En tenant compte de cette circonstance, les poids moléculaires trouvés se ramènent à 301,4 et 301,6.

Tschirch et Studer ont aussi déterminé les indices d'acide des trois acides abiétiques, et les poids moléculaires qui en résultent concordent beaucoup mieux, comme le montre le tableau ci-après, avec la formule $C^{20}H^{30}O^2$ qu'avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$:

	Indice d'acide	Poids moléculaire
Acide α-abiétique	176,4	317,5
Aéide β-abiétique	173,6	322,6
Acide γ-abiétique	132,0	307,7

Il faut remarquer néanmoins que, vu le manque de matière, ces déterminations ont été faites sur 0,2 gr. seulement, de sorte qu'une différence de 1/10 de centimètre cube de lessive décinormale donne lieu à une différence de cinq unités pour le poids moléculaire.

Malgré cela, les nombres trop élevés trouvés ne peuvent pas, comme ce peut être le cas pour les poids moléculaires obtenus par d'autres méthodes, être attribués à des phénomènes de polymérisation.

On trouve encore une contradiction avec la formule $C^{19}H^{28}O^2$ dans un travail de Tschirch et Koritschoner (*Arch. der Pharm.*, t. CCXL, p. 568) (2), d'après lequel la résine du *Pinus Palustris*, la matière première par excellence pour la fabrication de la colophane américaine, ne contient aucun acide de formule $C^{19}H^{28}O^2$, mais un acide $C^{20}H^{30}O^2$, un acide $C^{13}H^{20}O^2$ et deux acides $C^{16}H^{24}O^2$. Tous ces acides divers se transformeraient donc par simple chauffage en $C^{19}H^{28}O^2$?

Enfin, il faut citer aussi l'*acide pimarique*, qui existe aussi dans la résine de certaines sortes de pins, et pour lequel Tschirch a reconnu exacte la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Cet acide a été considéré autrefois comme un isomère de l'acide abiétique-sylvique. Haller (*loc. cit.*), a analysé, non seulement l'acide sylvique (Cf. *supra*), mais aussi l'acide pimarique et trouvé, comme moyenne de deux combustions bien concordantes, 78,55 % de carbone, et 9,52 % d'hydrogène, c'est-à-dire encore moins de carbone que dans l'acide sylvique. Cependant Vesterberg (*Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XVIII, p. 3331 ; t. XIX, p. 2167 ; t. XX, p. 3248) a montré que l'acide pimarique, cristallisé est un mélange de trois acides distincts, dont deux au moins, les acides dextro et lœvopimarique, possèdent bien la formule $C^{20}H^{30}O^2$. Sans doute l'acide analysé par Haller était optiquement inactif, et Vesterberg en conclut qu'il consistait principalement en la troisième modification de l'acide pimarique, qu'il n'a point analysée. Mais il est très peu vraisemblable que cette troisième modification, qui cristallise facilement avec les deux autres, ait une composition différente de la leur. Par réduction des acides sylvique et pimarique, Haller a obtenu

(1) Tschirch laisse en suspens la question de savoir si l'acide abiétique contient un groupe carboxyle. La détermination des indices d'acétyle et de méthoxyle de l'acide γ-abiétique a donné des résultats négatifs.

(2) *Moniteur scientifique*, t. XVIII, p. 434, 1er juin 1904.

deux carbures qu'il tient pour identiques. D'après Vesterberg, ces carbures sont des mélanges de colophène $C^{20}H^{32}$ et de son dihydrure $C^{20}H^{34}$. Tout récemment (*Ber. der deut. chem. Ges.*, t. XXXVI, p. 4200) ([1]), Vesterberg a obtenu, en distillant avec du soufre l'acide abiétique-sylvique, du rétène $C^{18}H^{18}$ ([2]), et a fait prévoir que ce fait pourrait servir de base à des considérations nouvelles sur la constitution des acides résiniques. Il sera très intéressant de les connaître.

L'opinion que j'ai émise, que l'acide abiétique-sylvique est très autoxydable, et que cette circonstance explique les nombres trop faibles fournis par son analyse pour le carbone et l'hydrogène, — est basée sur les faits suivants. Si l'on met en liberté les acides gras des huiles siccatives, des huiles demi-siccatives ou des huiles de poisson, on observe que ces acides gras sont facilement et entièrement solubles dans l'éther de pétrole. Si, au contraire, on fait précéder cette séparation d'une longue exposition de ces huiles à l'air, en couche mince, ou si on fait barboter, à chaud, dans ces huiles, un courant d'air, les acides gras que l'on sépare sont en majeure partie insolubles dans l'éther de pétrole. Comme leur indice d'iode a subi en même temps une diminution, on ne peut douter que les substances insolubles dans l'éther de pétrole, qui se sont formées, ne soient des produits d'oxydation des acides gras non saturés, des *acides gras oxydés* Tout au moins, ce fait ne peut paraître douteux à quiconque a eu, depuis plusieurs années, comme l'auteur, l'occasion d'étudier, soit au point de vue technique, soit au point de vue analytique, ces réactions d'autoxydation. Il peut s'observer, non seulement avec les glycérides, mais aussi avec les acides gras libres. Lewkowitsch (*Chem. Analysis of Oils*, etc., p. 80), en faisant passer un courant d'air pendant 10 heures dans de l'acide oléique chauffé à 120°, a obtenu 6 % de produits d'oxydation insolubles dans l'éther de pétrole ([3]). Quant à la nature des réactions qui se produisent dans cette autoxydation, j'ai publié il y a déjà plusieurs années (*Chem. Zeitung*, année 1893, p. 1850), une série d'analyses d'*acides gras oxydés*, desquelles on peut conclure avec quelque vraisemblance que, à la température ordinaire, il y a d'abord uniquement fixation d'oxygène sur les atomes de carbone doublement liés, et que ce n'est que dans les stades ultérieurs de la réaction que de l'eau se trouve éliminée. D'un autre côté, l'acide abiétique-sylvique présente des relations étroites avec les acides gras non saturés. D'abord, c'est une combinaison non saturée : la comparaison de son indice d'iode avec son indice d'acide montre qu'il contient deux doubles liaisons. Sa faculté de fixer de l'oxygène a été signalée déjà par Maly (*Ann. de Liebig*, t. CLXI, p. 115) pour l'acide cristallisé, par Weger (*Chem. Revue*, année 1898, p. 237) pour la colophane. « La colophane, écrit Weger, qui est si souvent employée en combinaison avec l'huile de lin, possède aussi une des propriétés essentielles de cette huile : celle de fixer spontanément l'oxygène de l'air, quand elle est en couche mince ». Il est d'ailleurs bien connu que la même propriété appartient aussi à la substance qui accompagne toujours l'acide abiétique-sylvique, à l'essence de térébenthine, qui la possède à un degré très notable ; et on ne peut douter que l'emploi considérable qui est fait de ces deux substances dans l'industrie des laques et des vernis ne soit en relation étroite avec cette propriété. Enfin, pour compléter ces observations, j'ai observé que la colophane, exposée à l'air à l'état pulvérulent, ou mieux encore soumise, en solution alcaline, à l'action d'un courant d'air, subit un très notable accroissement de sa teneur en substances insolubles dans l'éther de pétrole. Je conteste que tous ces faits trouvent leur explication la plus immédiate dans l'hypothèse d'une transposition moléculaire ; tout cela paraît indubitablement s'expliquer beaucoup mieux par l'hypothèse d'une oxydation, qui concorde avec les nombres trouvés pour le poids moléculaire et avec tout ce que l'on sait des *acides résiniques oxydés* insolubles dans l'éther de pétrole Tschirch et Studer n'ont apporté aucune preuve *contre* l'autoxydation ; tout au plus pourrait-on substituer à cet énoncé : « Les produits d'autoxydation de l'acide abiétique-sylvique sont *insolubles* dans l'éther de pétrole » celui-ci : « ces produits sont *très peu solubles* dans l'éther de pétrole ». D'ailleurs, je pense pouvoir apporter bientôt d'autres preuves en faveur de l'autoxydation. J'ai trouvé depuis quelque temps que les *acides gras oxydés* sont réduits en solution alcoolique par l'hydrogène naissant, et redeviennent ainsi solubles dans l'éther de pétrole ([4]). Il en est de même, comme me l'ont déjà montré des essais préliminaires, pour les *acides résiniques oxydés*. D'autres travaux en cours m'obligent à remettre à plus tard la publication détaillée de ces expériences, mais je considère néanmoins, dès à présent, ma théorie de l'autoxydation comme s'appliquant parfaitement à la colophane.

---

(1) *Moniteur scientifique*, t. XVIII, p. 443 ; 1er juin 1904.

(2) Le même carbure a été obtenu par Tschirch et Koritschoner (*Arch. der Pharm.*, t. CCXL, p. 570. *Moniteur scientifique*, t. XVIII, p. 435, 1er juin 1904, dans la distillation sèche de la résine du Pinus Palustris, et par Tschirch et Studer (*Arch. der Pharm.*, t. CCXLI, p. 534, voir plus haut) dans la distillation sèche de l'acide abiétique-sylvique.

(3) Naturellement, l'acide oléique, ne possédant qu'une double liaison, a moins de tendance à l'autoxydation que les acides gras des huiles citées plus haut, qui sont encore plus éloignés de la saturation.

(4) Cette réduction pourrait fournir un moyen pour isoler les acides, encore inconnus ou mal connus, et très éloignés de la saturation, que contiennent les huiles de poisson. Je me réserve expressément les recherches à faire dans cette direction.

MÉTALLURGIE

La grosse métallurgie à l'Exposition de 1900 (1).

Par **M. Arthur Lodin**.

Ingénieur en chef au corps des mines.

(*Suite et fin*) (2)

Métallurgie de l'étain.

La production de l'étain est relativement peu importante, car elle n'a jamais dépassé de beaucoup 80 000 tonnes par an. En 1899, elle a été de 78 835 tonnes; elle a été fournie principalement par les pays suivants :

	Tonnes		Tonnes
Péninsule malaise.	46 679	Grande-Bretagne	4 077
Banka, Billiton et Sing-Kep . . .	18 600	Australie.	3 110
Bolivie.	4 829	Allemagne	1 481

La production de ce dernier pays a été obtenue presque exclusivement par le traitement de minerais importés de Bolivie.

En France, une petite quantité d'étain est obtenue dans des conditions analogues soit par M. Félix Hubin, à Harfleur, soit par MM. Lowenstein et Mayer, à Paris. M. Hubin traite au réverbère des minerais provenant le plus souvent de Bolivie, parfois de Portugal ; il obtient ainsi un étain brut tenant de 0,5 à 0.75 °/0 d'impuretés. Ce produit est raffiné au réverbère et donne ainsi un étain raffiné dont la qualité est équivalente à celle des bonnes marques anglaises. M. Hubin étire en feuilles, par laminage et battage, une certaine quantité d'étain de sa fabrication ou de provenance étrangère.

La Compagnie française des Métaux produit également des feuilles d'étain dans son usine de Castelsarrasin, à raison de 50 tonnes par mois.

Métallurgie de l'antimoine.

La métallurgie de l'antimoine était assez bien représentée à l'Exposition, bien que la production annuelle de ce métal soit restreinte. Le chiffre exact de cette production est difficile à déterminer parce que certaines statistiques confondent les données concernant l'antimoine avec celles intéressant d'autres métaux ou la production du régule avec celle du sulfure fondu, ou enfin indiquent seulement la production d'antimoine métallique sans tenir compte de celle des produits antimoniaux. De ces diverses causes d'incertitude, il résulte que les évaluations de la production annuelle de l'antimoine (produits antimoniaux compris) oscillent entre 5 000 et 10 000 tonnes.

Les centres principaux d'exploitation sont la France, l'Autriche, la Hongrie, les États-Unis, l'Italie et le Japon. Ce dernier pays a occupé, à un moment donné, une position tout à fait prépondérante dans le commerce de l'antimoine, s'il a réellement produit plus de 3 000 tonnes par an, ainsi qu'il résulterait de certaines statistiques ; actuellement il ne dépasse guère la moitié de ce chiffre.

La production de la Grande-Bretagne, importante en ce qui concerne le régule, est alimentée exclusivement de minerais importés. Aucune des usines de ce pays n'était représentée à l'Exposition.

La métallurgie de l'antimoine se subdivise en trois branches d'importance inégale, qui ont respectivement pour but la production du sulfure liquaté, de l'oxyde d'antimoine, et enfin du régule. La première et la deuxième semblent, à première vue, se rattacher plutôt à l'industrie des produits chimiques qu'à la métallurgie, mais elles ne sont souvent autre chose que des opérations préliminaires précédant la production du régule.

La fabrication, par voie humide, des sulfures ou oxysulfures d'antimoine, de l'émétique, etc., se rattache, au contraire, bien nettement à la fabrication des produits chimiques, c'est-à-dire à la classe 87 de l'Exposition. L'enchevêtrement de ces diverses opérations avec celles présentant un caractère franchement métallurgique a eu pour conséquence de faire figurer dans cette dernière classe certaines expositions qui auraient pu être rattachées à la classe 64, notamment celle de l'usine de Brioude, appartenant à MM. Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas.

D'autre part, certaines compagnies minières utilisent, pour le traitement des minerais d'antimoine qu'elles produisent, des installations métallurgiques dont le fonctionnement est plus ou moins intermittent. C'est notamment le cas de la Société corse des mines d'antimoine de Meria (Corse) qui a installé à Bastia 24 fours à creusets destinés au traitement des minerais riches par la méthode de précipitation par le fer. Ces fours n'ont presque jamais fonctionné, la Société de Meria trouvant plus avantageux de vendre les minerais qu'elle produisait. En fait, l'exposition de cette Société ne contenait pas de produits métallurgiques ; aussi a-t-elle été rattachée à la classe 63.

(1) La publication du rapport (groupe XI, classe 64) de M. Arthur Lodin dans ses parties principales, vient compléter l'étude de nos collaborateurs sur l'Exposition de 1900.

(2) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier 1904, p. 41 ; mars 1904, p. 256 ; juin 1904, p. 444.

Des trois branches de la métallurgie de l'antimoine qui ont été mentionnées plus haut, la plus simple, en théorie du moins, est la concentration du sulfure par liquation. Pendant longtemps, ce mode de traitement des minerais a été très répandu. La méthode d'extraction de l'antimoine par précipitation, la seule autrefois en usage, ne peut être appliquée avantageusement qu'à des minerais de teneur élevée ; les fondeurs anglais, qui continuent à l'appliquer à l'exclusion de toutes les autres, n'acceptent couramment que des minerais sulfurés tenant 50 à 52 % de métal et font subir aux minerais de teneur moindre une dépréciation considérable. Ces exigences ont amené les exploitants de mines à séparer d'abord par triage la plus grande quantité possible de minerai au-dessus de 50 %, puis à faire subir au reste un traitement de concentration. Ce dernier traitement ne peut être une préparation mécanique par voie humide ; l'extrême friabilité et la structure très lamelleuse de la stibine ont fait échouer toutes les tentatives entreprises dans ce sens. On a donc été amené, il y a longtemps déjà, à tirer parti de la grande fusibilité du sulfure d'antimoine pour le concentrer par liquation : mais ce mode de concentration n'est réellement applicable qu'à des minerais tenant plus de 20 %, la teneur des résidus ne s'abaissant guère au-dessous de 15 % dans les circonstances les plus favorables.

D'autre part, il se produit toujours, au cours de la liquation, une certaine volatilisation due à la forte tension de vapeur du sulfure d'antimoine. Enfin le chauffage en vase clos, nécessaire pour atténuer la volatilisation et pour éviter l'oxydation partielle du produit liquaté, entraîne des dépenses relativement élevées. Aussi le traitement par liquation, applicable aux minerais sulfurés de teneur moyenne, tend-il à être remplacé de plus en plus par d'autres formules, notamment par la volatilisation de l'antimoine à l'état d'oxyde.

C'est surtout au Japon que la liquation est restée en usage ; ce pays exporte des quantités importantes de sulfure liquaté en même temps que de minerais riches, concentrés par triage.

Un des exposants de ce pays, Sunohara (Kumajirô), de Yéhimé Ken, accusait une exportation annuelle de 340 tonnes de sulfure liquaté et de 136 tonnes seulement de régule. Les autres exposants japonais, qui étaient les Sociétés de Itchinokawa et de Stchiokawa, n'avaient pas donné de chiffres précis ; il est certain que ces Sociétés produisent encore des quantités importantes de sulfure fondu, bien qu'elles semblent tendre, comme les usines européennes, à substituer la fabrication de l'oxyde par volatilisation à l'ancienne formule de liquation. Elles n'avaient fourni, d'ailleurs, aucun renseignement précis sur le procédé qu'elles emploient pour obtenir le sulfure fondu : il semble que ce procédé soit exactement l'inverse de celui qu'on pratique en Europe, c'est-à-dire que la séparation des gangues se fasse par écumage, le sulfure fondu restant au fond des creusets.

Pendant longtemps la méthode de fabrication du régule, fondée sur la précipitation par le fer, a été pratiquée exclusivement par fusion au creuset ; c'est ainsi que procèdent encore aujourd'hui les usines anglaises.

Ces usines ne figuraient pas à l'Exposition ; mais on y rencontrait deux représentants de la même formule métallurgique, M. Emmanuel Beau, à Alais (Gard), et M. Miller, à Szalonak (Hongrie). L'un et l'autre opèrent au creuset et emploient comme agent de précipitation la ferraille en excès (souvent des rognures de fer-blanc). Le produit obtenu contient une certaine proportion de fer que l'on élimine par une refonte au creuset avec addition de sulfure d'antimoine ou plutôt d'un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine. Ce raffinage élimine le fer d'une manière sensiblement complète, mais laisse souvent un peu de soufre dans le métal. On peut achever l'élimination de ce métalloïde par une dernière fusion avec du carbonate de soude et un peu d'oxyde d'antimoine.

Deux analyses présentées par l'usine de Szalonak permettaient de se faire une idée du degré d'impureté du métal brut obtenu en première fusion :

	Echantillon moyen	Cristaux isolés dans la masse
Antimoine	86,45	86,90
Fer	10,06	12,74
Soufre	3,15	0,33
Arsenic	0,09	—
Cuivre	0,01	—
Total	99 76	99,07

La production annuelle de régule est peu importante dans l'établissement de M. Miller (une vingtaine de tonnes seulement), mais celle du sulfure liquaté atteint 500 tonnes.

L'usine Beau, à Alais, occupe 20 ouvriers et produit annuellement de 300 à 330 tonnes de régule par la méthode de précipitation ; elle livre en outre au commerce une petite quantité de produits antimonieux. On devait y mettre en marche, dans le courant de l'année 1900, une fabrication d'oxyde d'antimoine par grillage et volatilisation, installée en vue d'une production journalière de 1 tonne. M. Beau (Emmanuel) a obtenu une médaille d'argent dans la classe 64.

La Société des mines de la Lucette exploite la concession de ce nom, située dans la commune du Genest (Mayenne), et traite sur place le minerai qu'elle extrait. Elle applique la méthode de précipitation par le fer, suivant une formule introduite par M. Herrenschmidt, son directeur, formule sensiblement différente de celles décrites plus haut. La réaction s'opère sur une sole que l'on tient constamment recouverte d'une couche assez épaisse de régule en vue d'atténuer l'action corrosive des scories. Les charges se composent de minerai sulfuré, de carbonate de soude, de scories de raffinage, de fer et d'un peu de charbon. Sa scorie finale est assez pauvre en antimoine pour pouvoir être rejetée.

Le régule brut est raffiné par deux fusions successives avec une scorie composée d'un mélange de carbonate de soude et d'oxyde d'antimoine, celui-ci étant obtenu par grillage de minerais pauvres. La scorie est d'abord utilisée pour le raffinage final, ayant pour objet d'obtenir les lingots marchands dont la surface doit être couverte de cristallisations ramifiées ; elle passe ensuite au premier raffinage et enfin à la fusion pour antimoine brut, où elle s'appauvrit définitivement.

Le traitement des minerais pauvres par grillage s'effectue dans des fours à cuve dont le tirage est assuré au moyen d'éjecteurs à vapeur ; l'oxyde est condensé dans des tuyaux en fonte.

La Société des mines de la Lucette produisait 40 tonnes de régule par mois en 1900 ; elle a obtenu une médaille d'argent.

Les usines japonaises ont généralement recours, pour fabriquer le régule, au procédé de précipitation, appliqué sur sole. La plus importante de ces usines est celle de la Société d'Itchinokawa, qui occupe 470 ouvriers et produit annuellement plus d'un millier de tonnes d'antimoine et de sulfure liquaté. En seconde ligne viendraient l'établissement Sunohara (Kumajirò), de Yéhimé-Ken, occupant 250 ouvriers, et celui de la Société de Stchiokawa, à Hiogo, d'une importance analogue. Ces diverses usines ont obtenu chacune une médaille d'argent.

Par la méthode de précipitation par le fer, on ne peut guère traiter avantageusement que des minerais riches, tenant au minimum 30 % d'antimoine si l'on opère au réverbère, 50 % si l'on opère au creuset. D'autre part, la liquation est assez coûteuse et ne permet pas de traiter de minerais tenant moins de 15 à 20 % ; or, on ne peut concentrer pratiquement ces minerais par lavage. L'utilisation des minerais pauvres constituait donc un problème assez délicat dont la solution a été fournie, à une époque relativement récente, par le développement progressif de la méthode de grillage comportant la volatilisation complète de l'antimoine et sa condensation à l'état d'oxyde.

Cette méthode s'est constituée par une évolution lente, résultant d'une série de progrès successifs dont les principaux sont dus aux usines du Centre de la France.

Depuis longtemps on savait que toutes les opérations de la métallurgie de l'antimoine donnaient lieu à des pertes importantes par volatilisation. Ces pertes étaient faciles à expliquer puisque l'antimoine, son sulfure et son oxyde (Sb^2O^3) ont des points de fusion voisins de 600° et présentent, vers cette température, une tension de vapeur relativement considérable. Pour atténuer les pertes, on avait été amené à faire passer les fumées, à leur sortie du four, à travers des chambres de condensation. L'élément principal que l'on y recueillait était l'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3) coloré parfois par un peu de sulfure inaltéré, mais il se déposait accessoirement, dans les régions les plus chaudes, des croûtes d'antimoniate d'antimoine (Sb^2O^4), produites par une suroxydation de l'oxyde Sb^2O^3 à haute température.

Ces phénomènes avaient donné à divers inventeurs l'idée d'obtenir l'oxyde directement, par grillage du minerai et volatilisation de l'antimoine qu'il peut contenir. Dès l'année 1844, MM. Bobierre, de Ruolz et Rousseau prenaient un brevet à cet effet ; ils oxydaient le sulfure d'antimoine à la température du rouge par l'action d'un mélange d'air et de vapeur d'eau. En 1858, M. de Franceschi brevetait l'emploi de l'air seul, admis en quantité limitée. En 1862, Glass proposait l'insufflation de l'air à travers du sulfure fondu, en vue d'obtenir de l'oxyde volatilisé en même temps qu'un culot de régule impur.

En 1876, MM. Herrenschmidt et Borthwick faisaient breveter en Australie et appliquaient dans ce pays, à Costerfield, un procédé ayant pour objet la volatilisation de l'antimoine contenu dans des stibines aurifères. Ce procédé consistait en un grillage pratiqué dans un four rotatif, de section tronconique très allongée, à axe horizontal, avec tirage par ventilateur et dépôt de l'oxyde d'antimoine dans des chambres de condensation. Le 19 août 1883, M. Hering revendiquait un procédé analogue, où le grillage s'effectuait dans un réverbère ordinaire ; il ignorait évidemment le brevet Herrenschmidt-Borthwick, ainsi que les essais faits dès 1858, à l'usine de Brassaget, près Brassac (Haute-Loire), suivant une formule sensiblement identique à celle qu'il proposait.

En 1882, des essais analogues furent repris dans la Haute-Loire, à Ouche, sous la direction d'un anglais nommé Woolford, qui devait prendre plus tard, le 17 août 1889, un brevet pour une disposition comprenant : 1° un four coulant destiné à opérer le grillage ; 2° des tuyaux en tôle ou en fonte pour assurer le refroidissement rapide des gaz dégagés ; 3° des chambres de condensation pour recueillir l'oxyde d'antimoine. La possibilité d'obtenir une volatilisation complète et économique dans un four à cuve, dont le tirage était assuré par aspiration, avait été établie, dès le commencement de l'année 1883, par une publication faite par M. Helmhacker (*Berg und Hüttenmännische Zeitung*, 1883, p. 24 et suivantes).

Les éléments nécessaires pour la constitution d'un procédé pratique de traitement des minerais d'antimoine par volatilisation existaient à partir de cette époque ; il restait à les grouper et à donner au procédé sa forme définitive. Des circonstances économiques spéciales en fournirent l'occasion.

Déjà l'introduction des sels d'antimoine dans l'impression sur étoffes, effectuée par Brooks, en 1872, avait fourni pour l'oxyde de ce métal un débouché important qui lui manquait auparavant ; ce fut la hausse extraordinaire du régule, pendant la période 1889-1892, qui stimula énergiquement les recherches ayant pour but la découverte d'une formule permettant de traiter économiquement les minerais pauvres et amena à expérimenter de nouveau la méthode par volatilisation.

De nombreuses usines, dont la plupart ne devaient avoir qu'une existence éphémère, se créèrent vers 1889 dans le Centre de la France et appliquèrent des variantes diverses de cette méthode.

Leur fonctionnement démontra que l'on pouvait réaliser au moyen de dispositions très variées la volatilisation de l'antimoine, suivie de sa condensation à l'état d'oxyde, et que les résultats obtenus dépendaient surtout du réglage de la marche des fours, réglage obtenu, il est vrai, d'une manière quelque peu empirique. Si l'accès d'air est insuffisant ou le refroidissement des fumées trop brusque, l'oxydation du sulfure d'antimoine volatilisé est incomplète et les produits condensés sont colorés en rouge ou en brun plus ou moins foncé. Si l'on introduit trop d'air et si un refroidissement trop lent facilite outre mesure le développement des phénomènes oxydants, on obtient, avec l'oxyde, une forte proportion d'antimoniate d'antimoine. On ne peut jamais éviter la formation d'une certaine quantité de cette substance, qui se dépose sous forme de croûtes adhérentes dans les régions chaudes des carneaux de tirage ; mais on cherche à en réduire autant que possible la production.

L'oxyde pulvérent, recueilli dans les chambres de condensation, n'est pas de l'oxyde pur, malgré les affirmations contraires de certains fabricants ; il contient, en réalité, de 9 à 10 % d'antimoniate d'anti-

moine. Sa solubilité complète dans les acides étendus, qu'on a voulu, bien à tort, considérer comme une garantie de pureté, doit être attribuée simplement au grand état de division de l'antimoniate d'antimoine mélangé à l'oxyde.

La formule de traitement par volatilisation peut être appliquée avec tous les appareils de grillage. On a pu obtenir des résultats satisfaisants sur la sole d'un réverbère ou dans un four rotatif, comme autrefois à Costerfield. Néanmoins l'appareil employé de préférence est un four à cuve, avec grille ordinaire ou grille à gradins, dans lequel on charge le minerai d'antimoine mélangé d'une proportion convenable de coke ; on retire, du cendrier, au moyen de ringards ou de crochets, les résidus épuisés et plus ou moins frittés.

Le tirage est assuré le plus ordinairement au moyen d'un ventilateur ; les gaz, sortant du four à haute température, se refroidissent d'abord en parcourant des tuyaux en fonte ou en tôle, puis circulent dans des chambres de condensation où ils laissent déposer de l'oxyde d'antimoine plus ou moins divisé. Les parties les plus fines sont parfois recueillies par filtration à travers des toiles ou des sacs, comme dans la fabrication du blanc de zinc.

Les tentatives faites pour assurer la précipitation rapide des fumées en injectant de l'eau dans le ventilateur ont donné des résultats médiocres au point de vue de la condensation et provoqué, par oxydation, une destruction rapide des parois métalliques.

Les oxydes très divisés sont livrés au commerce ; les croûtes d'antimoniate d'antimoine, qui se rencontrent surtout sur les parois du carneau précédant les tubes de refroidissement, sont réduites au creuset ou sur sole, au moyen de charbon de bois, avec un fondant formé, soit de carbonate de soude, soit de chlorure de sodium, soit enfin d'un mélange de ces deux sels. Le métal ainsi obtenu est très pur ; il ne contient ni fer, ni soufre, ni arsenic, ce dernier corps ne formant aucun composé fixe analogue à l'antimoniate d'antimoine.

Les résultats obtenus dans les usines d'Auvergne au moyen du procédé par volatilisation ont appelé l'attention d'autres établissements qui ont mis en œuvre des formules de traitement analogues.

Parmi les exposants appliquant couramment ce procédé, on pouvait citer M. Emmanuel Chatillon, à Brioude (Haute-Loire), et la Société anonyme « Miniere e fonderie d'antimonio », ayant son siège à Gênes (Italie) et ses usines à Livourne. Ils ont obtenu l'un et l'autre une médaille d'argent.

L'usine de Brioude, appartenant à MM. Bonnet, Ramel, Savigny, Giraud et Marnas, qui pratique le même traitement, a obtenu une récompense égale dans la classe 87.

Elimination de l'arsenic et de l'antimoine des minerais complexes.

La présence de l'arsenic ou de l'antimoine dans les minerais de cuivre, de nickel, d'argent, d'or, etc., constitue souvent un obstacle des plus sérieux à l'utilisation de ces minerais. Il y aurait un grand intérêt pratique à éliminer complètement, par un procédé peu coûteux, ces éléments nuisibles ; jusqu'ici on n'a guère employé à cet effet que le grillage qui entraîne des frais assez élevés et donne des résultats souvent fort imparfaits. Dans certains cas, notamment dans celui du traitement des minerais d'antimoine aurifères, on ne dispose d'aucun procédé réellement pratique pour opérer la séparation des deux métaux.

M. Petersson (Elias-Fredrik) a fait breveter, en 1898 et 1899, un procédé d'élimination de l'arsenic et de l'antimoine qu'il a exposé dans la section belge de la classe 64. Sa méthode de traitement consiste à chauffer en moufles clos un mélange de minerai et de charbon, préalablement pulvérisés et intimement mélangés, à une température suffisamment élevée pour provoquer la volatilisation des sulfures d'arsenic ou d'antimoine qui iront se déposer dans des condenseurs spéciaux. La température nécessaire pour le succès de l'opération serait de 500 à 700° centigrades pour le sulfure d'arsenic, de 800 à 1 000° centigrades pour le sulfure d'antimoine.

Ces sulfures seraient condensés dans un état de pureté permettant de les livrer au commerce. Ils seraient absolument exempts de métaux précieux, ceux-ci restant intégralement dans le résidu solide.

Ce résidu solide serait traité par cyanuration, chloruration ou fusion, si l'on voulait simplement en extraire les métaux précieux. Dans les cas où il contiendrait du cuivre ou du nickel, il constituerait l'équivalent d'un minerai sulfuré exempt d'arsenic ou d'antimoine et serait traité suivant les formules ordinaires.

Le tellure se volatiliserait à l'état de sulfure comme l'arsenic et l'antimoine.

Pour obtenir, avec les minerais oxydés, des résultats analogues, il faudrait les mélanger préalablement d'une certaine proportion de pyrite de fer.

M. Petersson présentait des certificats affirmant que son procédé avait donné de bons résultats pour l'élimination de l'arsenic contenu dans les pyrites aurifères de Tavagnasco (Italie) ainsi que pour celle de l'antimoine renfermé dans un minerai tenant 39,25 % de ce métal avec 95 grammes d'or par tonne.

Dans le traitement de ce deuxième minerai, effectué à Swansea, on avait constaté que le sulfure d'antimoine volatilisé ne contenait pas trace d'or et on avait contrôlé ce résultat par le dosage du métal précieux dans le résidu. Il aurait été intéressant de savoir si ce résidu ne renfermait pas d'antimoine, mais le certificat signé par MM. J.-H. James et C.-A. Seyler ne précisait rien à cet égard.

Le principe du procédé Petersson est rationnel, mais il reste à savoir si l'application en sera réellement pratique et si les frais qu'elle nécessitera ne seront pas notablement supérieurs aux chiffres de 10 à 17 francs par tonne de minerai, indiqués par l'inventeur. Quelques réserves qu'il y ait à faire à ce sujet, le Jury a considéré que le procédé de M. Patersson présentait un intérêt suffisant pour justifier l'octroi d'une mention honorable à son auteur.

Métallurgie du mercure.

Le mercure est un métal assez répandu dans l'ensemble des roches constituant l'écorce terrestre, mais il se présente très souvent dans un état de dissémination qui rend son exploitation difficile. Sa production, pendant l'année 1899, est résumée dans le tableau ci-dessous :

	Tonnes		Tonnes
Autriche	504	Mexique	324
Espagne	1 357	Russie	360
Etats-Unis	993	Total.	3 739
Italie	201		

Les autres pays n'en fournissent que des quantités insignifiantes. Il convient cependant de réserver une mention spéciale à la Chine qui produit, il est vrai, une quantité très faible de mercure, mais où l'obtention directe du vermillon, par broyage et lavage des minerais cinabrifères, a une certaine importance.

Le centre de production le plus important du monde entier, Almaden, n'était pas représenté à l'Exposition ; il en était de même des nombreuses exploitations de la Californie. Cette dernière abstention était regrettable au point de vue scientifique, car il aurait été intéressant de se rendre compte des progrès réalisés récemment, au point de vue métallurgique, dans ce district qui a tant contribué, de 1860 à 1880, au perfectionnement des méthodes de traitement des minerais de mercure.

L'abstention de l'usine d'Idria (Autriche) aurait été non moins regrettable, si les appareils métallurgiques créés dans cet important établissement à une époque relativement récente n'avaient été représentés dans les expositions des usines de Nikitowka (Russie) et du Siele (Toscane).

Les appareils employés dans les autres établissements exposants, la Société de Miérès et la Société El Porvenir, dans les Asturies (Espagne), la Société de La Cruz, à Huitzuco (Mexique), diffèrent très sensiblement de ceux en usage à Idria.

L'exposition de la Société Auerbach et Cie (usine de Nikitowka) se composait de modèles représentant les fours employés par cette Société ; elle faisait ressortir que les dispositions générales de ces fours n'ont pas sensiblement varié depuis 1889.

Le minerai exploité à Nikitowka est un grès cinabrifère dont la teneur moyenne en mercure est de 0,7 % environ. Il est traité dans des fours coulants, cylindriques à leur partie supérieure et se rétrécissant progressivement vers la base : celle-ci est formée par une trémie tronconique en fonte, dont le bord inférieur est à 0,80 m. environ au-dessus du sol d'usine ; le minerai calciné glisse par l'intervalle existant entre ce bord et la surface d'un cône en fonte. A la partie supérieure du four, l'introduction du minerai est assurée par une trémie à double fermeture ; l'évacuation des gaz l'est par une série d'orifices latéraux aboutissant à un collecteur circulaire. Le four est muni d'une enveloppe en tôle rivée et supporté par une série de petites colonnes en fonte. Ce type reproduit à peu près les dispositions en usage à Idria vers 1887 ; il a l'inconvénient de se prêter moins facilement que le type actuel de la même usine au réglage de l'admission d'air.

Les menus de teneur moyenne sont traités soit au réverbère, soit au four à cascades ; ces deux appareils, comme le précédent, reproduisent les types en usage à Idria au moment de la construction de l'usine de Nikitowka.

Le réverbère, complètement enveloppé de plaques de fonte boulonnées, est chauffé au moyen d'une grille placée au-dessous de sa sole, vers le milieu de la longueur de celle-ci. Les flammes sortant de cette grille circulent sous la sole et la chauffent ainsi par-dessous, sur une partie de son étendue, en même temps qu'elles réchauffent une certaine quantité d'air secondaire qui circule parallèlement, dans des canaux juxtaposés. Le mélange de cet air secondaire avec les gaz incomplètement brûlés se fait un peu en avant de l'unique porte de travail du four, placée à une de ses extrémités. La combustion s'effectue complètement et la flamme se développe au-dessus de la sole pour sortir vers l'extrémité opposée, en entraînant les vapeurs de mercure.

Le minerai, introduit près de l'orifice d'évacuation du gaz, au moyen d'une trémie à double fermeture ménagée dans la voûte, progresse par râblage en sens inverse du courant gazeux Une fois épuisé, il tombe par cinq canaux verticaux, à parois formées de briques réfractaires, dans une trémie en tôle où il se refroidit.

Les fours à cascades (Schüttöfen), inventés par M, Tschermak, à Idria, ont pour objet d'assurer une descente relativement lente du minerai pulvérulent, qui glisse sur les faces inclinées d'une série de dièdres parallèles en terre réfractaire, disposés en alternance horizontale à l'intérieur d'un grand massif rectangulaire, en briques réfractaires, revêtu extérieurement de plaques de fonte jointives. Le minerai cru forme, à la partie supérieure, une couche assez épaisse pour empêcher le passage des gaz ; sa descente, à la partie inférieure de l'appareil, est provoquée de temps à autre par les oscillations d'une double plaque perforée.

Le minerai grillé séjourne quelque temps à la partie inférieure de l'appareil avant d'être évacué à l'extérieur ; il descend lentement, au contact d'un certain nombre de tubes elliptiques en fonte, à l'intérieur desquels circule de l'air qui récupère la chaleur accumulée dans le minerai épuisé.

La circulation du courant gazeux s'effectue dans une direction perpendiculaire à celle de la descente du minerai. Le chauffage est assuré par grilles, placées au milieu de chacune des faces de l'appareil et alimentées avec du combustible à longue flamme, de manière à fonctionner partiellement comme gazogènes. La combustion se termine, dans une chambre située à la base du massif et allongée suivant la longueur de celui-ci, sous l'action d'un excès d'air secondaire, ayant récupéré, comme on l'a vu plus haut, la chaleur emmagasinée dans le minerai grillé. C'est donc un courant gazeux à température élevée et contenant un excès d'oxygène qui sort de la chambre de combustion par une série d'ouvertures latérales, pour circuler sous la première rangée de dièdres, passer de là sous la deuxième en passant

par une série de canaux bifurqués, ménagés dans l'épaisseur du mur extérieur, et effectuer ainsi une série de parcours horizontaux, qui sont au nombre de quatre ordinairement. Pendant cette circulation les gaz chauds se sont trouvés constamment en contact avec le minerai qui descend sur la surface supérieure des dièdres, en suivant la ligne de plus grande pente, et qui subit, par l'effet même de sa descente, un brassage continu. A la partie supérieure du four, les gaz sont recueillis dans deux collecteurs placés sur les arêtes longitudinales du massif.

A Idria, tous les minerais pulvérulents, quelle que soit leur teneur, sont traités soit dans les Schüttöfen, soit au réverbère. A Nikitowka, ceux de ces minerais qui ont la plus haute teneur en mercure passent à un four spécial imaginé par M. Auerbach. Ce four consiste en un réverbère à double sole inclinée, sorte de grand dièdre obtus, à faces faisant un angle de 35° avec l'horizon, sur lesquelles le minerai, introduit suivant l'arête, glisse lentement pour tomber finalement dans deux réservoirs où il se refroidit. Le chauffage des soles est assuré par une circulation de flammes en dessous et en dessus de ces soles.

Dans tous les appareils employés à Nikitowka, les vapeurs de mercure se dégagent mélangées avec les produits gazeux émanés des chauffes et doivent en être séparées par condensation. Le procédé suivi à cet effet consiste à refroidir d'abord les gaz jusqu'aux environs de 100° par circulation dans des tuyaux en fonte refroidis simplement par le contact de l'air extérieur, puis à achever leur réfrigération par circulation dans des serpentins en fonte revêtue de ciment ou en poterie de grès arrosés d'eau extérieurement. Au moyen des serpentins à section aplatie, de 0,50 m. sur 0,20 m., tels qu'ils ont été mis en usage par M. Tschermak, à Idria, on arrive à ne laisser qu'un écart de quelques degrés entre la température des gaz et celle de l'eau d'arrosage. La seule précaution à prendre, quand on emploie des appareils en poterie de grès, est d'éviter d'y introduire des gaz à une température notablement supérieure à 100° centigrades, sous peine de voir se produire des ruptures. La fonte n'est pas aussi sensible que le grès aux variations de température, mais elle se corrode rapidement dès que l'eau se condense à sa surface ; pour la protéger, il faut lui appliquer un revêtement de ciment qui adhère souvent assez mal et qui diminue beaucoup sa conductibilité.

Au cours du passage des gaz à travers les serpentins Tschermak, le mercure s'est condensé en grande partie et a pu être recueilli dans les bacs pleins d'eau qui forment fermeture inférieure pour chaque double branche des siphons. Mais il en reste encore une fraction notable à l'état de gouttelettes très fines, en suspension dans le courant gazeux. Pour faire précipiter ces gouttelettes, le procédé le plus efficace consiste à faire circuler les gaz dans de longs canaux et dans des chambres présentant une grande surface. A Nikitowka, le développement de ces installations accessoires paraît être relativement faible ; il est très considérable à Idria. La différence serait en corrélation avec le système adopté pour assurer la circulation des gaz. A Nikitowka, le tirage est obtenu au moyen d'une simple cheminée ; à Idria, il l'est au moyen d'un ventilateur. Cette deuxième solution est bien préférable à la première ; elle permet de tenir en dépression l'ensemble des appareils de condensation ainsi que les fours eux-mêmes et d'éviter ainsi toute perte par refoulement des vapeurs mercurielles à l'extérieur. Elle devrait être toujours appliquée dans la métallurgie des métaux volatils.

Le jury de la classe 64 a décerné une médaille d'or à la Société Auerbach et Cie.

Les mines du Siele, appartenant à la maison Angelo Rosselli, de Livourne (Toscane), représentaient à l'Exposition le type le plus perfectionné des installations créées sur le modèle d'Idria. Elles ont été complètement reconstruites pendant la période de 1890-1896, sous la direction d'un des ingénieurs les plus distingués de cette dernière usine, M. Vincent Spirek.

On pratiquait auparavant, aussi bien au Siele que dans les usines voisines, une méthode de traitement assez peu rationnelle. Les minerais exploités dans ce district doivent leur teneur en mercure à la présence de cinabre disséminé à l'état, soit de nodules, soit de très petits cristaux, dans une argile remplissant les cavités d'un calcaire éocène. On soumettait cette argile à un débourbage suivi d'un lavage opéré au crible à main pour les grenailles, sur des tables dormantes pour les matières fines. On obtenait ainsi : 1° des concentrés très riches, que l'on traitait par distillation, avec addition de chaux, dans des moufles en fonte ; 2° des matières plus pauvres que l'on passait au four à cuve ; 3° des résidus argileux qui contenaient encore de 0,6 à 1 % de mercure. Le traitement au moufle donnait lieu à des pertes importantes, évaluées à 30 % au moins de la teneur. Le four à cuve, muni à sa partie supérieure d'une trémie à fermeture hydraulique et, à sa partie inférieure, d'une grille à travers laquelle on faisait passer les résidus épuisés, semble avoir donné des résultats plus satisfaisants. La volatilisation du mercure s'y effectuait assez bien, mais la condensation des vapeurs de ce métal était, semble-t-il, assurée d'une manière relativement imparfaite par circulation dans trois chambres recevant une pluie d'eau à leur intérieur. D'autre part, le tirage, assuré simplement par une cheminée de faible hauteur, devait laisser souvent à désirer.

Actuellement, on a complètement renoncé à la préparation mécanique : on se contente de faire trois classes, le minerai riche d'une part, séparé par triage à la main, le minerai pauvre, d'autre part, qui se subdivise en deux catégories de grosseur par un criblage sur des tôles perforées de trous de 35 millimètres de diamètre.

Une partie du minerai riche est encore traitée au four à moufles, mais cet appareil a été modifié en vue d'augmenter sa puissance de production et d'atténuer ses défectuosités au point de vue hygiénique. A cet effet, on a placé dans le four deux rangées de moufles au lieu d'une, on a mis les condenseurs des moufles en communication avec les chambres centrales de condensation, tenues constamment en dépression, et on a installé des appareils mécaniques pour l'extraction des résidus. Mais on cherche actuellement à traiter la plus grande partie possible du minerai riche dans un four Tschermak de très petites dimensions.

Le gros minerai, relativement pauvre, est traité dans trois fours à cuve. Ceux-ci ont été reconstruits de manière à éviter autant que possible les pertes de mercure par infiltration dans les fondations, sans

que cependant on ait cru devoir les revêtir d'une enveloppe métallique continue, comme à Idria. On s'est borné à faire reposer sur des plaques de fonte les piliers en maçonnerie qui supportent la cuve, à cimenter la sole et à lui donner une inclinaison assurant l'écoulement, vers un récipient en fonte, du mercure qui pourrait suinter à la partie inférieure. La cuve elle-même est consolidée par des frettes en fer.

Un des deux fours à cuve est isolé ; les deux autres forment un massif unique, ayant pour section intérieure un carré de 1,20 m. de côté qui est divisé en deux par une cloison. Ces trois fours passent par 24 heures 18 tonnes de minerai, avec une consommation de 5 % de charbon de bois dur. Le personnel est de deux ouvriers au gueulard et de deux au niveau du sol ; il pourrait desservir un four de plus.

La condensation s'effectue, pour chaque four à cuve, dans une double rangée de serpentins Tschermak, en grès ; de là, les gaz sont dirigés dans de grandes chambres en bois où circulent tous les gaz, aspirés par un ventilateur du type Root.

Les minerais menus sont traités dans de grands fours à cascades (Schüttöfen) du système Tschermak-Spirek, comportant, par rapport au type primitif, les perfectionnements suivants, introduits par M. Spirek. Les fours ne comportent plus que deux foyers, placés au milieu des petits côtés ; l'appareil, devenu complètement symétrique, fonctionne plus régulièrement. De plus, au-dessus de la rangée supérieure de dièdres (la quatrième), on a placé une autre rangée formant un nouveau groupe de canaux mis en communication avec un collecteur spécial. Ce collecteur recueille, outre la vapeur d'eau dégagée dans cette région du four, une petite quantité de vapeurs mercurielles et les dirige vers un système indépendant de condenseurs Tschermak. Avec cette disposition et en prenant la précaution de maintenir une couche de 0,60 m. de minerai menu au-dessus du bord inférieur des dièdres supérieurs, on est certain qu'il ne se produira aucune fuite de vapeurs mercurielles à la partie supérieure de l'appareil.

D'après M. Spirek, les températures observées dans les fours à cascades de l'usine du Siele seraient les suivantes :

Air secondaire introduit dans la chambre de combustion		300° à 600°
Gaz	dans la chambre de combustion	800° à 900°
	dans la première rangée de dièdres	700° à 800°
	dans la deuxième	500° à 600°
	dans la troisième	500°
	dans la quatrième	360° à 400°
	dans le collecteur supérieur	260° à 360°
	dans la cinquième rangée de dièdre	100° à 200°

La composition des gaz varie entre les limites suivantes :

CO^2	16 à 22 %
CO	2 à 0,5 »
Az	54 à 51 »
Air en excès	26 à 21 »

En bonne allure, le volume d'air employé est environ une fois et demie le volume théorique ; le rapport s'élève parfois jusqu'à 2,5.

La quantité de minerai traitée par 24 heures dépend des dimensions du four, de la teneur du minerai et de la nature de la gangue de celui-ci. Les minerais argileux, par exemple, exigent un séjour de 3 heures dans le four, tandis que les minerais calcaires ou siliceux sont suffisamment appauvris au bout de 2 heures. La production, pour un grand four, est de 12 à 16 tonnes par 24 heures dans le premier cas et de 20 à 26 tonnes dans le second.

Les résidus sont évacués à une température d'environ 100° ; ils sont complètement épuisés quand le travail est bien réglé. On s'en assure en les faisant entraîner dans un canal par un violent courant d'eau ; si le grillage a été mal fait, on observe des taches de cinabre au fond du canal.

Le personnel n'est que de deux hommes, un chargeur et un chauffeur. La surveillance à exercer est peu de chose, car elle est limitée pratiquement aux deux rangées inférieures de dièdres, où la température varie entre 600 et 800°. Au-dessous de 600°, le minerai ne donne jamais lieu à des accrochages.

La perte sur la teneur, en marche normale, ne dépasse pas 4 à 5 % en moyenne.

Les condenseurs Tschermak sont divisés, dans le sens longitudinal, en deux groupes, séparés par une chambre à parois de bois : le premier groupe est nettoyé toutes les semaines, le second tous les mois. L'opération s'effectue sans arrêter les fours, en ralentissant simplement leur marche et faisant passer tous les gaz par une moitié des siphons ; pendant ce temps, on ouvre les autres siphons et on les nettoie avec des brosses et des racloirs d'abord, puis au moyen de jets d'eau sous pression.

Les chambres de condensation sont en bois ; leur hauteur est limitée à 2 mètres afin de rendre leur nettoyage plus facile. Elles sont supportées par des poteaux à une certaine hauteur au-dessus d'une aire en ciment et subdivisées intérieurement par de nombreuses cloisons en planches, laissant un passage aux gaz alternativement près du plafond et près du plancher. On enlève de temps en temps la suie qui s'est déposée sur celui-ci, mais c'est seulement tous les deux ans qu'on procède à un nettoyage complet des parois.

Le tirage est réglé au moyen d'un ventilateur Root, construit en bois ; on s'arrange de manière à obtenir une dépression ne dépassant pas 0,1 mm. dans les tuyaux reliant les fours aux condenseurs et 0,4 mm. à l'ouïe du ventilateur.

Les suies, dont le poids représente environ 1 % de celui du minerai, sont traitées par malaxage avec de la chaux, dans un appareil en fonte du type Exeli.

La production annuelle du mercure, à l'usine de Siele est de 110 tonnes.

Le Jury de la Classe 64 a attribué une médaille d'argent à M. Angelo Rosselli, propriétaire de cet établissement.

L'exposition de la Hongrie renfermait, au milieu de documents concernant la sidérurgie, quelques indications intéressantes relatives à l'extraction du mercure contenu dans les cuivres gris des filons de Kotterbach, près Markusfalva (comitat Szepes). Ces cuivres gris, accompagnés de pyrite cuivreuse et d'un peu de cinabre, se rencontrent en mouches dans de la sidérose formant le remplissage de filons puissants. Ils étaient autrefois l'objet principal de l'exploitation de ces filons et n'en sont plus aujourd'hui qu'un élément secondaire. La Société de Witkowitz extrait annuellement à Kotterbach 160 000 tonnes de sidérose que l'on soumet d'abord à un triage pour en séparer les morceaux contenant de la pyrite cuivreuse et du cuivre gris. Ces morceaux sont soumis à une préparation mécanique qui donne, d'une part, des cuivres gris relativement riches, d'autre part, de la sidérose retenant encore un peu de cuivre gris. On grille la deuxième catégorie, de même que le minerai de fer séparé par le triage, dans des fours à cuve dont le tirage est assuré par aspiration, au moyen d'un injecteur Körting ; cette disposition permet de faire passer les gaz, provenant de 12 fours de grillage, à travers un système de deux tours remplies de fragments de calcaire sur lesquels on fait ruisseler de l'eau. On absorbe ainsi l'acide sulfureux qui a pu se dégager et on condense une certaine quantité de mercure qui se dépose avec d'autres poussières dans les conduites de gaz ainsi que dans les boues des bassins de dépôt.

Ces poussières et ces boues, réunies aux cuivres gris concentrés par triage et lavage, passent dans un four Tschermak ; le mercure se dépose, à l'état liquide, dans des condenseurs en siphon, sous forme de suies, dans des chambres de condensation. Les résidus de grillage tiennent 12 % de cuivre ; on les envoie à Witkowitz où l'on extrait ce métal.

En Espagne, la production du district des Asturie est comparable, comme importance, à celle du district du Monte Amiata, mais elle est obtenue par des procédés métallurgiques sensiblement différents.

Les premiers appareils employés furent ceux usités depuis longtemps à Almaden, c'est-à-dire le four Bustamante ou à aludels, et le four connu à Almaden sous le nom de four d'Idria. Ils existent encore dans les principales usines du district, mais ils tendent à être remplacés, pour le traitement du minerai en morceaux, par un four coulant imaginé par M. Gascue et par M. Ramon Rodriguez, directeur de la Société El Porvenir.

Le four Bustamante et le four dit d'Idria présentent, outre les inconvénients inhérents au travail intermittent, celui de ne pas se prêter au traitement d'une forte proportion de menus. Aussi fut-on amené à installer à l'usine El Porvenir un four Livermore, avec les modifications apportées à cet appareil, lors de son installation à Almaden, par M. Oyarzabal. Cet appareil, du type à 12 canaux, passe 3 tonnes de minerai par jour ; on lui reproche de consommer une proportion de coke relativement élevée, à 10 % du poids du minerai, de donner lieu à des pertes de mercure assez fortes, par suite de la fissuration fréquente des voûtes des canaux, et d'être sujet à des accrochages qui dérangent le travail. M. Ramon Rodriguez a cherché, dans le perfectionnement des fours à moufles, une solution meilleure du problème du traitement des menus et a créé un type qui s'est répandu peu à peu dans les diverses usines du district.

En même temps, M. Ramon Rodriguez installait à l'usine El Porvenir le tirage par aspiration au moyen de ventilateurs, système dont nous avons indiqué les avantages. L'aspiration est obtenue au moyen de 3 ventilateurs, commandés par une machine à vapeur de 8 chevaux. Avant d'être évacués dans l'atmosphère, les gaz circulent à travers un système de canaux et de chambres de condensation ayant un développement total de 1 200 mètres. Un nettoyage a lieu tous les mois ; il donne des suies contenant une forte proportion d'acide arsénieux et présentant par suite des difficultés spéciales de traitement, sur lesquelles nous reviendrons après avoir décrit les types nouveaux de fours créés par M. Ramon Rodriguez, soit seul, soit en collaboration avec M. Gascue.

Le four Gascue-Rodriguez, destiné au traitement du minerai en morceaux, est un four à cuve de 3,50 m. de haut, s'élargissant légèrement vers le bas, jusqu'à atteindre un diamètre de 2 mètres. Son gueulard est muni d'une trémie de chargement, à fermeture hydraulique. Pour faciliter le glissement du minerai calciné vers les quatre ouvertures latérales servant au déchargement, la paroi inférieure du four est formée d'un cône de maçonnerie, revêtu de tôle vers sa base. Le sommet de ce cône est formé par une pièce de fonte, percée de cinq orifices disposés de manière à éviter leur obstruction par la poussière ; ces orifices servent, concurremment avec les ouvertures latérales de déchargement, à assurer l'introduction de l'air pendant la marche normale ; on les utilise spécialement au moment de la mise à feu.

A cet effet, on ménage au-dessous du cône inférieur un foyer, surmonté d'une série d'arceaux transversaux en briques qui divisent la flamme avant qu'elle ne pénètre dans le four, à travers les orifices ménagés au sommet du cône. Ce foyer n'est utilisé qu'au moment de l'allumage, qui s'effectue en remplissant la cuve du four du minerai déjà calciné, mélangé avec 2 à 3 % de coke, et en fermant les portes de déchargement au moyen de murs en briques. Une fois la masse portée à l'incandescence, c'est-à-dire au bout de 30 à 36 heures, on ouvre les embrasures, on tire une certaine quantité de résidus et on commence à charger le minerai mélangé d'abord de la même proportion de coke qu'au moment de la mise à feu. On laisse alors éteindre le feu sur la grille inférieure et on mure l'entrée du cendrier, de manière à y provoquer un appel d'air, dans le sens descendant, à travers des canaux ménagés dans la maçonnerie de la cuve, entre la chemise réfractaire et l'enveloppe extérieure. Cette circulation, si elle est active, refroidit la cuve, assure sa conservation et en même temps empêche les infiltrations de mercure d'arriver jusqu'à la paroi extérieure qui, dans le four Gascue-Rodriguez, est simplement frettée et non revêtue d'une enveloppe métallique continue, comme à Idria. Il reste à savoir si l'aspiration qui se produit à travers le four, contrariée par d'inévitables rentrées d'air à tra-

vers les embrasures d'évacuation des résidus, est suffisamment intense pour assurer une circulation active du courant gazeux dans les canaux, de faible section, qu'on a réservés dans les parois.

En marche normale, on peut souvent diminuer la proportion de coke indiquée plus haut et la réduire à 1 % ou même à zéro quand le minerai contient une quantité suffisamment élevée de pyrite, ordinaire ou arsenicale.

On introduit, toutes les heures, une charge de 350 à 400 kilogrammes de minerai, en fragments de 3 à 10 centimètres de diamètre. Cette charge a préalablement séjourné 1 heure environ dans la trémie, où elle a commencé à s'échauffer.

L'introduction se fait par abaissement du cône inférieur, le couvercle supérieur de la trémie ayant été préalablement mis en place. Elle a été précédée de l'extraction d'une quantité correspondante de résidus par les quatre embrasures inférieures.

Les gaz sortent, à une température de 110 à 150°, par un tuyau elliptique en fonte, ayant 0,50 m. de hauteur sur 0,40 de large. Ils sont dirigés d'abord dans deux circuits de condensation, formés chacun de deux chambres construites en briques, voûtées en berceau, et munies d'une sole formée par l'extrados d'une voûte demi-cylindrique au dessous de laquelle circule un courant d'air. Cette disposition a un double objet, assurer le refroidissement de la sole et éviter ou du moins atténuer beaucoup les pertes de mercure par infiltration. Chacun des deux groupes de chambres a intérieurement 3 mètres de largeur et 3,50 m. de hauteur minima ; il est subdivisé, par une cloison creuse, avec circulation intérieure d'air, en deux chambres partielles de 2 mètres de longueur chacune. Des valves convenablement disposées permettent de diriger à volonté les gaz dans l'un ou l'autre des deux groupes ou dans les deux à la fois ; on peut donc procéder au nettoyage sans arrêter le four.

Les gaz, pénétrant dans la première chambre près de la voûte, redescendent pour passer dans la deuxième à travers des ouvreaux ménagés vers le bas de la cloison ; ils remontent ensuite, dans cette deuxième chambre, jusqu'à un des quatre orifices ménagés près de la voûte. Ils passent alors dans deux petites chambres, ayant chacune 2,20 m. de longueur, 1,50 m. de largeur et 2,50 m. de hauteur, placées à un niveau plus élevé ; celles-ci sont à parois pleines et ne présentent aucune disposition spéciale destinée à assurer le refroidissement de leur sole.

Les gaz qui ont traversé les deux groupes se réunissent dans une grande chambre construite sur plan demi-circulaire, en sortent par des orifices placés à l'arrière et traversent une trompe à eau qui maintient en dépression tout le système de condensation ainsi que le four lui-même. Ils remontent ensuite vers la cheminée, effectuant un parcours total de 55 mètres avant leur évacuation.

L'installation décrite ci-dessus, traitant journellement 8,5 t. de minerais tenant de 0,3 à 1 % de mercure, comporte un volume de 150 mètres cubes pour les chambres de condensation. On estime que cette capacité est suffisante parce que les essais faits à la feuille d'or sur le courant gazeux qui sort de la cheminée n'ont pas donné d'indices de mercure. Il convient de rappeler que, d'après les observations faites par M. Christy en Californie, l'essai à la feuille d'or ne présente pas des garanties absolues d'exactitude. Du reste, il semble que MM. Gascue et Rodriguez aient estimé eux-mêmes que la capacité indiquée ci-dessus était trop faible, car dans une installation analogue, faite à Aller (Asturies), pour traiter 6 tonnes seulement par jour, ils ont construit quatre chambres de condensation, ayant chacune 5,25 m. de longueur intérieure, 3,50 m. de largeur et 4,25 m. de hauteur. Ces chiffres donnent un volume total de 294 mètres cubes, soit de 49 mètres cubes par tonne traitée et par 24 heures, alors que la valeur du même coefficient n'était que de 22,4 m. c. à El Porvenir.

La trompe aspirante consomme environ 173 mètres cubes d'eau par jour ; elle est parfois remplacée par un ventilateur.

La plus grande partie du mercure condensé est recueillie dans les premières chambres ; néanmoins on doit retraiter beaucoup de suies contenant environ 62 % d'acide arsénieux pour 14 de mercure. Ces suies sont brassées avec un rabot en bois sur une aire également en bois, d'abord sans addition, puis en mélange avec une certaine quantité de chaux ; chacune de ces deux opérations extrait 20 % environ de leur teneur en mercure. On lave ensuite la matière dans une caisse traversée par un courant d'eau et on obtient encore 45 % de la teneur initiale. Pour extraire la plus grande partie possible des 15 % restants, on agglomère les résidus avec 0,3 % de coke et 0,3 % d'argile, et on leur donne la forme de boules qu'on charge à la partie supérieure des fours Bustamante ou d'Idria. Quand la proportion de ces résidus est importante, on obtient, dans les premières chambres des condenseurs, des suies tenant jusqu'à 90 % d'acide arsénieux et 2 % seulement de mercure ; ces suies sont vendues à la fabrique de produits arsénicaux annexée à l'usine de la Soterraña (appartenant à la Fabrica de Mièrès). Les suies des autres chambres, plus riches en mercure, subissent le traitement ordinaire.

Les frais de traitement sont d'environ 8,5 p. par tonne de minerai. On admet que la perte sur la teneur serait un peu supérieure à 3 % ; on l'attribue pour moitié à l'épuisement imparfait des résidus, tenant 0,01 à 0,02 % par tonne, alors que les minerais tiennent 1 % au maximum. Les gaz seraient évacués à une température sensiblement égale à la température extérieure et ne contiendraient par suite qu'une proportion très faible de mercure à l'état de vapeur.

Ces résultats paraissent très satisfaisants à première vue, surtout si on les rapproche de 6 % de perte sur la teneur constatés avec les fours à cuve du dernier type d'Idria. Mais les résultats obtenus dans cette dernière usine et à El Porvenir ne sont certainement pas comparables. A Idria, les prises d'essai sont faites d'une manière systématique et on emploie pour les dosages de mercure, le procédé Eschka qui permet d'obtenir des résultats très exacts. Dans les Asturies, la prise d'essai semble être faite assez sommairement. De plus, l'analyse de l'échantillon moyen, ou considéré comme tel, se fait dans une cornue en fer, par réaction sur de la chaux sodée additionnée de charbon de bois et avec passage des vapeurs sur de la tournure de fer. Cette méthode analytique est peut-être un peu plus exacte que l'ancienne méthode de distillation dans une cornue en verre ; elle l'est certainement moins que la méthode Eschka. Il y a donc probablement quelques réserves à faire au sujet de toutes les indications de rendement émanant des usines à mercure des Asturies.

Dans ces usines, on traite généralement les menus dans des fours à moufles du système Rodriguez. Ces fours contiennent de 2 à 5 moufles en fonte, 4 en moyenne, chauffés par un foyer intérieur. Les moufles, à section en D, sont inclinés de 12° sur l'horizon : le minerai y est introduit par une trémie à fermeture hydraulique, placée à l'arrière ; en avant, se trouve une porte qu'on peut ouvrir plus ou moins soit pour retirer les résidus, soit pour régler l'admission de l'air. Celui-ci, aspiré par une trompe ou par un ventilateur, parcourt le moufle en réagissant sur le minerai ; les gaz de grillage sortent par un orifice ménagé dans la paroi d'arrière, traversent successivement trois chambres de condensation qui, pour 1 four à 4 moufles, représentent une capacité totale de 40 mètres cubes environ, passent ensuite à travers une trompe de 7,50 m. de hauteur ou un ventilateur et aboutissent finalement à la cheminée.

Le minerai traité doit être en morceaux de 1 centimètre de diamètre au maximum. On introduit une charge de 50 kilogrammes dans chaque moufle, on étale bien cette charge au râble, puis on baisse la vanne antérieure du moufle de manière à laisser une ouverture d'environ 0,02 m. de hauteur. Toutes les demi-heures, on relève la vanne, on brasse le minerai, puis on abaisse de nouveau la vanne. Au bout d'une heure et demie, le minerai est épuisé ; on l'enlève et on introduit une nouvelle charge.

Un four à 4 moufles, coûtant 6,700 p. et occupant en tout 5 ouvriers, passe 3 tonnes de minerai par 24 heures. Par tonne, la consommation de houille est de 100 kilogrammes et les frais sont en tout de 4,75 p. D'après l'inventeur, la perte ne serait que de 1 $^0/_0$ de la teneur ; ce chiffre nous paraît inférieur à la réalité, pour les raisons indiquées plus haut.

La Société El Porvenir possède 4 fours d'Idria, 1 four Livermore, 3 fours Rodriguez à moufles et 1 four à cuve Gascue-Rodriguez. Elle peut traiter 27 à 28 tonnes de minerai par jour ; en admettant pour ce minerai une teneur moyenne de 0,95 $^0/_0$, elle devrait obtenir une production annuelle de 2 000 bouteilles de mercure (de 34,5 kil), mais en fait sa production moyenne n'a pas dépassé 1 500 bouteilles, soit 50 tonnes environ, pendant ces dernières années. Elle a obtenu une médaille d'argent et M. Alvarez Rodriguez, son directeur, a reçu la même récompense à titre personnel.

L'usine de la Soterraña, à Munon Cisnero, appartenant à la Société anonyme de la Fabrica de Mierès, était représentée dans l'exposition de cette dernière Société.

Elle traite dans 2 fours Bustamante et 2 fours Rodriguez un minerai contenant en moyenne 0,5 $^0/_0$ de mercure et 10 $^0/_0$ environ de réalgar. Sa production annuelle est seulement de 400 bouteilles ou 13,8 t. de mercure, mais la fabrication du sulfure d'arsenic, par traitement des suies produites dans l'usine ou achetées à d'autres usines analogues, y a pris une importance considérable ; elle représente aujourd'hui 300 tonnes par an.

Les gisements de mercure de Huitzuco (Mexique), encaissés dans des calcaires crétacés, au voisinage d'un massif trachytique, comme ceux du district de Monte-Amiata, constituent un type tout spécial, au point de vue de leur composition minéralogique. Le cinabre, élément essentiel de la plupart des gîtes analogues, ne joue ici qu'un rôle accessoire. Le minéral principal est la Livingstonite, $HgS,2Sb^2S^3$, présentant la composition suivante :

Soufre	22,1
Antimoine	53,1
Mercure	24,8
Total	100,0

On rencontre, dans le gîte, outre la Livingstonite, de la stibine en abondance, des produits d'altération dérivés des deux précédents minéraux, tels que la Valentinite, la Cervantite, la Kermésite, la Barcénite, dérivant de la Livingstonite et contenant 21 $^0/_0$ de mercure et 50 $^0/_0$ d'antimoine, enfin du soufre natif et des matières bitumeuses en abondance.

De pareils minerais présentent des difficultés spéciales de traitement. Il semble, en effet, que la Livingstonite se grille plus difficilement que le cinabre et que, dans tous les cas, le sulfure de mercure, qui s'y trouve à l'état combiné, n'atteigne pas, à une température déterminée, une tension de vapeur aussi élevée qu'à l'état libre. L'épuisement complet des gros fragments de minerai est donc plus difficile à obtenir.

D'autre part, il se produit au cours du grillage une certaine quantité d'oxyde d'antimoine volatil qui va se déposer, avec le mercure, dans les chambres de condensation, comme l'acide arsénieux dans les usines des Asturies. La masse des suies à retraiter se trouve par suite notablement augmentée.

Enfin la proportion considérable de soufre que contient le minerai donne lieu à une formation active d'acide sulfurique et par suite à une destruction rapide des parois des chambres de condensation.

Ces difficultés diverses ne semblent pas avoir été résolues d'une manière tout à fait satisfaisante dans les trois usines métallurgiques, Guadulupe, Romero Rubio et Gambetta, que possède la Société de La Cruz y anexas. La méthode suivie consiste à faire passer tous les minerais au four à cuve, en agglomérant les menus et les suies à retraiter.

Cette agglomération se fait simplement par malaxage avec de l'eau, la proportion d'argile contenue dans les minerais étant suffisante pour donner par séchage des briquettes suffisamment solides. Malgré sa simplicité, l'opération est assez coûteuse et ne peut se pratiquer que pendant la saison des pluies, à cause de la rareté de l'eau dans le district d'Huitzuco.

Les fours à cuve employés sont généralement munis de chauffes latérales disposées pour brûler du bois. Un seul, de faible production, fonctionne comme four coulant simple, en consommant du charbon de bois de chêne ; on lui reproche d'appauvrir trop souvent d'une manière insuffisante la partie centrale des fragments de minerai. Le tirage des divers fours est assuré au moyen d'un ventilateur Root pour chacun d'eux ; on le règle facilement en faisant varier la vitesse de ce ventilateur.

Pour contrôler la marche d'un four, on vérifie, au moyen d'une plaque de cuivre, s'il ne reste pas

de vapeurs mercurielles en proportion notable dans les gaz pris au pied de la cheminée. Ce procédé est encore plus imparfait que celui consistant à employer une feuille d'or.

Les essais sont faits sur 10 grammes de minerai, suivant une variante du procédé Eschka consistant à substituer au creuset de porcelaine un creuset de terre et au couvercle en or un couvercle en argent de coupelle. L'absorption du mercure est moins complète qu'avec le couvercle en or, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants, donnés par M. Carlos Sellerier dans sa notice — El Mineral de Huitzuco — pour les teneurs obtenues par des essais divers opérés sur un même minerai :

Essai	au creuset, avec couvercle en or	1 000
	au creuset, avec couvercle en argent	909
	à la cornue de verre	818

Toutes les évaluations de pertes au traitement émanant des usines de la Société de La Cruz y anexas sont donc trop faibles ; on ne peut d'ailleurs les rectifier *a priori*, faute de pouvoir évaluer l'erreur inhérente au mode d'essai. En réalité, la perte paraît atteindre 20 à 25 $^0/_0$ de la teneur, celle-ci étant de 0,6 à 0,9 $^0/_0$ en moyenne.

Pour traiter les minerais sans agglomération préalable, on avait construit à l'usine de Guadalupe, il y a quelques années, un four du type Hütner et Scott, importé de New-Almaden. Ce four devait traiter 60 tonnes par 24 heures ; il n'a fonctionné que peu de temps et n'a donné que de mauvais résultats. L'échec du système doit être attribué, paraît-il, à la construction défectueuse de l'appareil et surtout à la négligence du personnel chargé de le faire fonctionner.

La production annuelle des usines de la Société de La Cruz y anexas est d'une centaine de tonnes de mercure.

Extraction des métaux précieux.

L'extraction des métaux précieux constitue, dans l'ensemble de l'industrie métallurgique, une branche des plus intéressantes au double point de vue de son importance économique et de la variété des procédés qu'elle applique. Elle était représentée d'une manière fort insuffisante dans la Classe 64 ; les seules indications intéressantes que l'on pouvait rencontrer dans l'exposition de cette classe concernaient exclusivement les procédés de voie sèche. Rien ne faisait ressortir les progrès énormes apportés à l'extraction de l'or par voie humide, soit par cyanuration, soit par les variantes nouvelles du procédé de chloruration. Il en était de même pour la métallurgie de l'argent ; rien ne donnait une idée du développement pris récemment par les procédés de lixiviation au moyen des solutions d'hyposulfites et de la substitution progressive de ces procédés aux anciennes formules d'amalgamation.

En ce qui concerne la voie sèche ou ses combinaisons avec les procédés de voie humide, les renseignements fournis par l'Exposition étaient encore bien incomplets. Il était à regretter, notamment, que la Boston and Colorado Smelting Company, dont l'usine, située à Argo, près Denver (Colorado), produit annuellement une quantité de métaux précieux représentant une valeur de près de 20 millions de francs, se fût bornée à exposer des échantillons des divers produits intermédiaires obtenus dans la série de ses opérations métallurgiques, sans y joindre une description complète de ces opérations mêmes. Il est vrai que les publications faites antérieurement permettent de combler cette lacune dans une certaine mesure.

Les usines de l'Etat hongrois à Alsó-Fernezely, Kapnikbánya, Selmeczbánya et Zalatna, étaient représentées à l'Exposition par quelques modèles et échantillons qui n'apportaient pas de renseignements nouveaux sur les formules adoptées. Ces formules, bien connues de tous les métallurgistes, consistent en grillages et fusions, soit pour mattes, soit pour plomb, suivant la composition des lits de fusion, avec extraction des métaux précieux, soit par coupellation simplement, soit par traitement des mattes au moyen de l'acide sulfurique obtenu avec les minerais à haute teneur en soufre. Il serait sans intérêt d'en donner ici une description détaillée.

L'Exposition fournissait quelques renseignements sur deux usines beaucoup moins connues, créées récemment pour la concentration des métaux précieux par fusion et situées dans la Colombie britannique, celle de Nelson, appartenant à la Société Hall Mines Limited, et celle de Trail, dite Canadian Smelting Works.

Les minerais complexes de la Colombie britannique ne supportent guère la concentration par lavage qui donnerait des pertes trop élevées sur la teneur en métaux précieux ; ils doivent subir le traitement métallurgique après un simple triage à la main. On a fait, sans grand succès, quelques tentatives pour leur appliquer des procédés de voie humide, fondés généralement sur l'emploi des cyanures ; les traitements de voie sèche sont restés seuls en usage.

Pendant les premières années du développement de l'industrie minière dans la région, tous les minerais extraits étaient expédiés aux fonderies des Etats-Unis, souvent fort éloignées des centres d'exploitation ; l'élévation des frais de fusion et de transport limitait l'exploitation aux parties les plus riches des gîtes.

L'installation de fonderies locales, l'une à Nelson, l'autre à Trail (district de Rossland), a considérablement modifié cette situation. Autrefois la mine Silver King, située tout près de Nelson, ne pouvait extraire utilement que des minerais tenant au maximum 12 à 15 $^0/_0$ de cuivre et 4 kilogrammes d'argent par tonne ; aujourd'hui elle exploite avantageusement ceux tenant en moyenne 3 $^0/_0$ de cuivre et 600 à 900 grammes d'argent, par suite de la création de l'usine de Nelson, appartenant à la même société (Hall Mines Limited).

Les deux fonderies de Nelson et de Trail font venir leur combustible du bassin de Crow's Nest Pass, situé sur la ligne de partage des eaux entre le Pacifique et l'Atlantique et desservi depuis peu de temps par une voie ferrée qui met les districts métallifères de la Colombie britannique en relation directe avec la côte orientale.

Le bassin de Crow's Nest Pass appartient, d'après Dawson, à la période crétacique ; on y exploite actuellement, à Fernie, deux couches de 1 m. 80 à 2 mètres d'épaisseur dont la houille présente la composition moyenne suivante :

Matières volatiles	26,5	soufre 0,5 %
Carbone fixe	69 0	
Cendres	4,5	
Total	100,0	

Ce combustible donne un coke de bonne qualité, renfermant en moyenne 7,5 % de cendres peu siliceuses.

On emploie comme fondant, dans les deux usines, un calcaire assez pur, exploité sur la côte ouest du lac Kootenay, à une vingtaine de kilomètres au nord de Kaslo. Ce calcaire contient en moyenne 4 % de silice.

L'usine de Nelson emploie, en outre, pour le même usage, une magnétite renfermant 6 % de silice, 8 % de chaux et 70 % de protoxyde de fer.

La formule de traitement est assez différente dans les deux usines. Celle de Nelson, appartenant à la Compagnie Hall Mines Limited, était primitivement destinée à traiter exclusivement les minerais de la mine Silver King, qui tiennent en moyenne :

Silice	37 %	Protoxyde de manganèse	10 %
Chaux	8 »	Cuivre	3 »
Magnésie	6 »	Soufre	3,3 »
Protoxyde de fer	10 »		

Ils sont fondus, sans grillage préalable, mais avec addition de calcaire, dans un water-jacket rectangulaire à creuset amovible. La matte produite tient en moyenne 48 % de cuivre, avec 10 kilogrammes d'argent et 15 grammes d'or par tonne. Les scories ont la composition suivante :

SiO^2	42,0 %
FeO + MnO	23,0 »
CaO + MgO	15,0 »
Al^2O^3	10,0 »
Cu	0,3 »
Argent	37,0 gr. par tonne

La matte est ordinairement divisée en deux parties égales : l'une est grillée à mort dans un réverbère spécial, puis est fondue au réverbère avec l'autre partie laissée à l'état cru. On obtient ainsi une matte blanche tenant 70 % de cuivre, avec 14 kilogrammes d'argent et 34 grammes d'or par tonne.

Ce produit intermédiaire est concentré au réverbère en vue d'obtenir un cuivre noir tenant 98 % de cuivre. Ce cuivre noir, coulé en anodes, est envoyé à la Balbach Smelting and Refining Company, de Newark (New-Jersey), pour y être soumis à l'électrolyse.

La quantité de cuivre noir obtenue est en moyenne de 15 tonnes par vingt-quatre heures.

L'usine de Nelson traite aujourd'hui, dans des campagnes spéciales, une certaine quantité de minerais de plomb provenant surtout du district de Slocan. La scorie du four à cuve est plus basique dans ce cas que dans celui de la fonte pour matte cuivreuse ; elle présente souvent la composition moyenne suivante :

SiO^2	34 %
FeO + MnO	30 »
MgO + CaO	20 »
ZnO	5 »
Pb	0,2
Ag, par tonne	30 grammes

D'autres fois, la teneur en zinc atteint 10 % et les proportions de silice et de chaux se trouvent réduites dans une certaine mesure.

On obtient, avec la scorie ci-dessus, du plomb d'œuvre à 3 400 grammes d'argent et 150 grammes d'or par tonne, avec une matte contenant 8 % de plomb, 10 % de cuivre et 900 grammes d'argent par tonne.

La fonderie de Trail (Canadian Smelting Works) a été installée, en 1896, à Trail, ville située au confluent des rivières Columbia et Trail Creek, dans le district de Rossland (Colombie britannique).

Les minerais de ce district se composent principalement de pyrrhotite aurifère et de chalkopyrite, avec un peu de mispickel parfois ; la fonderie de Trail est alimentée normalement par les mines War Eagle, Centre Star et Iron Mask. Autrefois, elle recevait en outre la production de la mine Le Roi, la plus importante du district, mais cette mine a créé récemment une usine de l'autre côté de la frontière, dans l'État de Washington, pour le traitement de ses minerais.

La méthode employée consiste à griller les minerais en tas, puis à les fondre pour matte au four à cuve et à les concentrer ensuite au réverbère.

Le grillage se pratiquait à l'origine : 1° dans un four O'Hara, avec deux soles superposées de 2,70 m. de largeur et de 27 mètres de longueur, chauffées au moyen de dix foyers alimentés au bois et pouvant passer 50 tonnes par jour ; 2° dans six fours circulaires tournants à soles étagées.

On a renoncé aujourd'hui à l'emploi de cet outillage compliqué pour revenir au grillage en tas.

Les fours à cuve employés pour la production de la matte sont des water-jackets rectangulaires, pouvant passer par vingt-quatre heures jusqu'à 200 tonnes de minerai grillé. La matte obtenue est grenaillée, grillée au réverbère, puis agglomérée en briquettes et refondue au réverbère. On obtient

ainsi une matte concentrée tenant, par exemple, 68,3 % de cuivre avec 1,227 grammes d'argent et 710 grammes d'or par tonne. Il semble que l'usine ait pris le parti de vendre ce produit sans le concentrer davantage.

Les usines de Nelson (Hall Mines Smelter) et de Trail (Canadian Smelting Works) ont obtenu l'une et l'autre une médaille d'argent.

Faute d'indications précises, le Jury n'a pu attribuer aucune récompense à la Van Anda Copper and Gold Company Limited, qui exploite, dans l'île Texada (district de Nanaimo, près Vancouver), des filons contenant de la chalcopyrite et de la bornite, à la fois argentifères et aurifères, et qui les traite sur place par voie sèche pour obtenir du cuivre brut. Cette société s'était bornée à envoyer des échantillons de cuivre et de matte, sans aucun renseignement sur l'importance de sa production, ainsi que la nature des procédés qu'elle emploie.

La Société des mines de Zyrianowsk (district de l'Altaï [Russie]) produit annuellement 80 kilogrammes d'or, 4 800 kilogrammes d'argent et 120 tonnes environs de cuivre. Elle avait fourni peu de renseignements sur la formule métallurgique qu'elle applique, formule consistant à obtenir par voie sèche du cuivre brut d'où l'on extrait ensuite les métaux précieux par voie électrolytique. Les minerais non cuivreux sont traités par chloruration.

La Société de Zyrianowk a obtenu une médaille d'argent.

Dans une catégorie distincte nous devons mentionner l'usine expérimentale établie à Mexico par MM. Heckelmann et Mac Cann. Cette usine rend de grands services aux exploitants de métaux précieux, en leur permettant de se rendre compte, par des essais opérés sur une assez grande échelle, des résultats qu'ils peuvent obtenir par l'application de divers procédés de traitement aux minerais qu'ils exploitent.

Cette usine a obtenu une mention honorable de la Classe 64.

Traitement des cendres d'orfèvres.

Le traitement des cendres d'orfèvres, en vue d'en extraire les métaux précieux qui y sont contenus, constitue une série de véritables opérations métallurgiques, exécutées en petit, dans des conditions toutes spéciales.

La Société E. Gilbert et Cie (désignée souvent sous le nom de Société des cendres), 39, rue des Francs-Bourgeois, à Paris, s'occupe tout particulièrement de ce traitement. C'est une société en commandite par actions, au capital de 200 000 francs, fondée par un certain nombre de bijoutiers et d'orfèvres, en vue de traiter dans les meilleures conditions possibles les résidus de leur fabrication, tels que balayures d'atelier, débris de creusets, etc.

Les résidus contenant des matières organiques sont d'abord incinérés au réverbère, jusqu'à destruction complète de ces matières. Ils sont ensuite traités ou bien à façon, en présence des clients qui les ont fournis, ou bien à forfait, c'est-à-dire broyés et essayés comme un minerai, et payés aux intéressés sur la base de la teneur indiquée par l'essai.

Dans ce deuxième cas, pour obtenir une prise d'essai suffisamment homogène, on broie les matières assez finement pour les faire passer complètement à travers un tamis N° 70. C'est cette manière de procéder qui tend à devenir courante ; elle permet d'obtenir, par le mélange de lots très divers, une teneur suffisamment régulière pour l'ensemble des matières traitées ; elle évite en outre l'occupation prolongée des appareils par des quantités relativement faibles de matières, inconvénient inévitable du système ayant pour base le traitement de lots indépendants à façon.

Quand, par exception, on applique cetts deuxième formule, on se contente de passer les matières au tamis N° 16 au lieu du N° 70. Le refus est lavé à la sébile et donne ainsi une certaine quantité de parcelles métalliques qu'on peut refondre directement.

Les résidus de lavage et les matières fines sont broyés avec du mercure pendant 48 heures dans des cuves en fonte, sur le fond desquelles roulent des hélices également en fonte qui achèvent le broyage et facilitent l'amalgamation. Les matières sont évacuées par un orifice placé à la partie inférieure de la cuve : elles sont reçues dans un récipient en fer, placé par lui-même dans une cuve en bois. L'amalgame se réunit dans le récipient ; il donne, par distillation, un résidu qui est fondu en lingots.

Les appareils d'amalgamation et de distillation peuvent être mis sous scellés, afin de donner toutes garanties aux clients faisant travailler à façon.

Les résidus retiennent 35 à 40 % de l'argent et 20 à 30 % de l'or contenus dans les cendres. On les laisse déposer et on les sèche à l'essoreuse, ce qui laisse encore dans la masse de 15 à 20 % d'eau. Leur composition est assez régulière pour qu'on puisse déterminer exactement leur teneur moyenne et les vendre sur bulletin d'essai.

Les cendres d'orfèvre tiennent parfois une quantité assez importante de platine. Quand la proportion de ce métal dépasse 600 grammes par tonne, on l'extrait par amalgamation, après avoir soumis les cendres à un grillage chlorurant d'abord, réducteur ensuite. Ce traitement, appliqué depuis l'année 1899, permet de récupérer 80 à 90 % du platine contenu et en même temps d'augmenter de 10 à 12 % le rendement en or.

L'établissement traite annuellement une centaine de tonnes de cendres, représentant une valeur de 450 000 à 500 000 francs.

L'atelier de fonderie, accessoire indispensable du traitement décrit ci-dessus, a été développé de manière à pouvoir refondre les limailles, rognures et déchets de toutes les industries employant les métaux précieux. La valeur des métaux qui passent annuellement dans cet atelier est de 25 à 30 millions de francs. Les creusets employés doivent être remis, à l'état de débris, aux industriels qui ont livré des déchets à refondre ; ce sont des creusets en terre de Picardie, pouvant contenir environ 30 kilogrammes d'argent ; on les réchauffe méthodiquement, au moyen de flammes perdues, avant de les placer dans le four.

Depuis 1898, cet atelier a été complété par l'installation d'un appareil de fusion du platine au chalumeau oxyhydrique.

Le laboratoire d'essai, très largement organisé, fait annuellement 5 000 essais de lingots et de 1 800 à 2 000 essais de cendres.

La Société E. Gilbert et Cie a obtenu une médaille d'argent.

Élaboration préparatoire des métaux précieux.

L'affinage des métaux précieux et l'élaboration préliminaire de ces métaux sous une forme facilitant le travail de l'orfèvre constituent une industrie spéciale placée sur les confins des classes 64 et 65.

Un des établissements qui la pratiquent, le Comptoir Lyon-Alemand, 13, rue de Montmorency, à Paris, avait présenté dans la classe 64 une exposition importante. Il est exploité par une société anonyme qui a succédé à l'ancienne maison Lyon-Alemand et en a conservé le nom.

Ses opérations sont extrêmement variées, puisqu'elles comprennent l'affinage des métaux précieux, y compris le platine, la fabrication d'alliages de compositions très variées, le laminage en feuilles ou en barres, le tréfilage des fils d'argent doré ou d'argent faux, pour passementeries et même certaines fabrications de produits finis, notamment celle d'une chaîne, dite colonne, obtenue mécaniquement et dont la production atteint un chiffre de 350 000 mètres par an.

Parmi les objets intéressants qui figuraient dans son exposition, on doit signaler les feuilles de plaqué d'argent sur cuivre, de dimensions exceptionnelles, servant à la construction des grands appareils de pasteurisation.

Il convient de signaler également l'application de l'électrolyse, sous une densité de courant de 80 ampères au mètre carré, à l'affinage des cuivres contenant des métaux précieux.

La valeur des métaux affinés annuellement par le Comptoir, tant pour son compte que pour des tiers, est d'environ 128 millions de francs ; celle de ses opérations de vente est de 112 millions.

Cet important établissement pratique également le traitement des cendres d'orfèvre ; il a obtenu une médaille d'or du Jury de la classe 64.

Dans la section russe de la classe 64, la maison Pitchonguine-Matvéef et fils, de Moscou, avait exposé une série de feuilles d'or et d'argent laminées, destinées à subir ensuite le travail de battage.

Elle a obtenu une médaille de bronze dans la classe 64, de même que dans la classe 65.

La métallurgie à l'Exposition de Düsseldorf en 1902.

Par **M. Th. Beckert.**

(*Zeits. f. ang. Ch.*, **1903**, 97.)

Entre la dernière Exposition tenue en 1882 et celle de l'année dernière, vingt ans se sont écoulés pendant lesquels l'industrie allemande a pris une extension sans exemple. Rechercher dans toute l'étendue du monde les résultats des progrès accomplis, ce qu'en 1900 la métallurgie allemande s'était dispensée de faire pour de bonnes raisons, voilà quel était le but de l'entreprise menée à une fin si brillante par les unions industrielles et la ville de Düsseldorf.

Pour cette Exposition les industriels s'étaient réunis dans les deux provinces du Rhin et de la Westphalie, dans le district de Wiesbaden, y compris Francfort, et leur exemple avait été suivi dans deux petits districts, non prussiens, mais appartenant par la nature du sol aux territoires décrits plus haut, ceux de Birkenfeld dans l'Oldenbourg, et de Offenbach dans la Hesse.

L'importance économique de cette partie du territoire se déduit des nombres contenus dans le tableau suivant, tableau qui, à ce sujet, aurait besoin d'être contrôlé.

La métallurgie occupait une place considérable, si ce n'est prépondérante, car ces industries des mines, de la sidérurgie et de la préparation des métaux, qui ont pris une si grande importance dans la monarchie, ont le pas sur toutes les industries dans les provinces représentées à l'Exposition.

Par suite de son intérêt primordial la sidérurgie sera envisagée tout d'abord.

	Territoire prenant part à l'Exposition		Restant de la Prusse	
Superficie	5 282 000 hectares	15 %	29 579 000 hectares	85 %
Population	9 955 414 habitants	29 %	24 517 095 habitants	71 %
Capitaux	23 430 600 000 marks	34 %	46 476 300 000 marks	66 %
Revenus	3 042 700 000 »	36 %	5 333 300 000 »	64 %
Caisse d'épargne	1 890 733 786 »	34 %	3 686 286 365 »	66 %
Assurance contre les accidents, Secours	22 439 347 »	32 %	47 103 990 »	68 %
Assurance contre les accidents, Capital	35 461 320 »	35 %	267 236 128 »	65 %
Assurance contre les maladies	31 090 332 »	37 %	53 728 378 »	37 %
Id., capital	35 461 320 »	39 %	55 952 036 »	61 %
Transport par chemin de fer	97 445 735 tonnes	45 %	117 159 296 tonnes	55 %
Filatures de coton	2 072 949 fuseaux	83 %	436 503 fuseaux	17 %
Mines de charbon	72 186 839 tonnes	71 %	29 778 319 tonnes	29 %
Mines de fer	2 967 743 »	70 %	1 300 326 »	30 %
Fonte	4 706 300 »	81 %	1 075 592 »	19 %
Fer doux	3 647 803 »	85 %	584 236 »	14 %

A. — Sidérurgie.

Les producteurs de fer du territoire de l'Exposition n'étaient pas tous représentés ; quelques-unes des entreprises les plus considérables de la Ruhr avaient fait défaut et toute l'industrie du fer de la Saar s'était abstenue. Néanmoins le tableau offert au visiteur n'en était pas moins complet car les usines restées à l'écart n'avaient pas de nouveautés ou d'améliorations à montrer.

Fabrication de la fonte.

Le haut-fourneau. — L'accroissement de la production de la fonte en Allemagne pendant la dernière moitié du XIXe siècle n'est pas du tout en rapport avec l'augmentation du nombre et de la grandeur des hauts-fourneaux, elle est beaucoup plus grande. La cause en est à rechercher dans l'extraordinaire accélération donnée à l'exploitation qui, de son côté, dépend de la quantité et de la pression du vent. La possibilité d'envoyer le vent à forte pression (0,5 kil. par centimètre carré au lieu de 0,1 kil. comme auparavant), en donnant la latitude d'augmenter les dimensions de la construction et de fondre et permettant d'augmenter les dimensions de la construction et de fondre en l'unité de temps une plus grande quantité de substance, a été réalisée par la découverte de Fritz von Lürmann, qui a inventé le bassin à laitiers. L'importance de cette découverte était rendue évidente par deux modèles en grandeur naturelle montrant les dispositions adoptées dans les hauts-fourneaux du milieu du siècle dernier et celles que l'on a admises maintenant. Pour mieux faire saisir la différence du rendement, deux cylindres de fonte représentant la production à l'heure de chacun d'eux avaient été placés à côté de ces appareils.

La construction de la partie inférieure du haut fourneau a reçu des modifications importantes. Le tronc de cône inférieur est enfermé dans une ceinture qui le maintient et qui se trouve au-dessus des ouvertures par où l'air est introduit Cette manière de comprendre la construction des parties basses est particulièrement avantageuse dans le cas où l'on a un revêtement peu résistant de briques de coke. On a apporté aussi des améliorations à la construction des buses. Le directeur du *Hörder Verein*, van Vloten, dispose un système de tubes concentriques avec isolement d'asbeste. Von Lürmann a adopté un modèle de buse également remarquable par sa simplicité et sa commodité.

Parmi les perfectionnements apportés dans l'établissement des hauts-fourneaux, il faut citer également le refroidissement des parois. Gmelin avait déjà utilisé, il y a quelques dizaines d'années, le refroidissement au moyen d'eau dans les fours à coupole ; dans les hauts-fourneaux à plomb depuis longtemps on emploie aussi des revêtements creux traversés par un courant d'eau (Waterjackets). Pour les hauts-fourneaux de la sidérurgie on a proposé de semblables dispositifs, par exemple von Sorge avait eu cette idée, mais personne ne s'était aventuré à en tirer parti pratiquement. Depuis environ trois ans, à la *Vulkan* de Duisbourg, il y a un haut-fourneau en exploitation régulière dont le revêtement est formé de plaques de fonte, que l'on peut fixer les unes aux autres par des boulons, et dont chacune porte une rigole à la partie inférieure. (Ces plaques reposent sur un revêtement intérieur, mince, de briques réfractaires n'ayant que 70 à 100 millimètres d'épaisseur). Ces plaques de fer sont refroidies extérieurement avec de l'eau, et la température est suffisamment abaissée pour que le contact de la masse fondue soit sans action, n'amenant pas de rongement du revêtement. La consommation d'eau est de 6 litres à la minute par mètre carré ; l'eau sort à 20°. Le résultat obtenu par Burgers à la *Vulkan* avec un petit four de 300 mètres cubes l'a amené à adopter ce dispositif pour des fours plus grands de 800 mètres cubes de contenance pour la *Schalker Gruben und Hütterverein* et la *Gewerkschaft Deutscher Kaiser*.

Divers autres modèles de hauts-fourneaux avaient été exposés. Ainsi les *Siegen-Lothringer Werke vormals H. Fölzer Söhne* montraient un modèle d'installation complète ; l'*Eisenwerk* de Buderus, à Wetzlar, offrait aux regards des visiteurs un modèle donnant la coupe d'un haut-fourneau garni, qui laissait voir le fonctionnement du chargement.

Parmi les dessins exposés il faut citer aussi les plans des hauts-fourneaux à charbon de bois de Vares en Bosnie, et un tableau que nous reproduisons des profils adoptés pour les hauts-fourneaux dans le Siegerland.

TABLEAU I

	H	h_1	h	D	D_1	d	C	P
	m.	m.	m.	m.	m.	m.	m. c.	tonnes
Bremerhütte, Geisweid	23,000	7,60	2,00	6,00	4,10	2,70	399	145
Alfredshütte, Wissen	22,000	8,30	1,40	6,00	3,80	2,20	354	130
Cologne-Müsen, Creuztal	20,870	6,18	2,00	6,18	3,80	2,50	348	125
Heinrichshütte, Au	20,800	6,40	1,50	5,00	3,00	2,40	240	90
Friedrichshütte, Neunkirchen	20,750	7,78	2,50	5,45	4,00	2,40	300	100
Geisweider Eisenwerke, Geisweid	20,000	7,50	2,00	6,00	4,00	2,50	333	120
Charlottenhütte Niederschelden	19,000	5,15	1,95	5,50	4,00	2,50	295	95
Niederschelder Hütte, Niederschelden	18,000	6,95	2,30	5,00	3,40	2,20	209	65
Wissener Hütte, Wissen	17,800	7,00	1,00	4,00	3,00	3,00	168	60
Rolandshütte Weidenau	17,100	6,50	2,50	5,10	3,10	2,80	204	80
Eiserfelder Hütte, Eiserfeld	17,000	5,75	1,25	4,70	3,00	1,75	170	65
Eiserner Hütte Eisern	17,000	5,90	1,275	4,48	3,30	1,94	171	65
Firmentroper Hütte Firmentrop	14,170	4,97	1,13	3,60	3,50	1,70	90	35
Herdorfer Hütte, Herdorf	14,030	4,70	1,70	3,40	1,68	1,35	63	20
Köln Musen Creuztal	14,010	6,10	2,30	5,80	4,08	4,00	252	105
Birlenbacher Hütte Geisweid	13,000	4,81	1,70	3,78	2,20	1,65	79	30
Niederdreisbacher Hütte, N.-Dreisbich.	12,000	3,95	1,50	3,30	1,55	1,50	51	20
Gosenbacher Hütte, Gosenbach	10,375	3,63	1,13	3,29	1,14	1,13	37	35

Abréviations : H, hauteur totale ; h_1, hauteur jusqu'au charbon ; h, hauteur des étalages ; D, diamètre du charbon ; D_1, diamètre du gueulard ; d, diamètre des étalages ; C, capacité ; P, production journalière.

Les matières premières. Minerais et matériaux accessoires. — Il n'y a que peu de hauts-fourneaux de l'Allemagne qui puissent être desservis avec des minerais de provenance indigène ; la plupart ont, au moins pour une partie notable et quelques-uns même exclusivement, leur fonctionnement assuré par l'emploi de minerais étrangers, riches en fer et en manganèse. Le plus grand avantage est pour ceux qui se trouvent soit au lieu même, soit au voisinage des canaux ; cependant, ceux qui sont à l'intérieur du pays, comme par exemple celles du Siegerland, ne sont pas dans une situation tout à fait inférieure. Exception faite des minettes luxembourgeoises ce sont principalement les magnétites suédoises, à côté desquelles il faut placer les minéraux analogues d'Espagne, d'Afrique, de Grèce, d'Asie Mineure et même de l'Amérique du Nord, qui assurent l'exploitation des hauts-fourneaux de l'Allemagne Occidentale. L'Exposition des usines métallurgiques du Rhin inférieur à Duisbourg présentait une image complète de la richesse d'un bassin métallurgique rhénan ; les tableaux II A et II B nous donneront une idée des minerais.

TABLEAU II

Minerais des usines du Rhin inférieur

A. — *Minerais indigènes*

Minerais de fer brun	Fe	Mn	P	CaO	MnO^2	Résidu
Hématites						
1. Fosse Sébastien	45	8,0	2,5	—	—	8
2. » Koburg	55	5,0	0,2	—	—	5
3. » Bodenbell	60	0,5	0,05	—	—	2
4. » Schelb	40	—	0,18	20	—	5
5. » Weimarsglück	60	0,04	0,13	—	—	10
Pyrolusite						
6. David	—	—	—	—	75-80	—

B. — *Minerais étrangers et laitiers*

Provenance et nature	Fe	Mn	P	SiO^2	CaO	MgO	Al^2O^3
1. Magnétite B de Gellivara	67,18	0,15	0,06	2,32	0,78	0,84	1,28
2. » D »	63,51	0,20	1,02	3,67	0,81	0,94	2,16
3. » de Grängesberg	62,14	0,14	1,19	3,62	3,72	1,53	3,56
4. » de Mokta, Amérique du Nord	53,63	2,14	0,016	11,48	—	0,50	1,71
5. » Scandia, Norvège	47,32	—	—	8,46	2,50	—	—
6. Oligiste de l'île d'Elbe	61,18	0,31	0,023	5,97	—	—	—
7. Oligiste micacé de Tafna, Afrique du Nord	57,58	1,51	0,028	4,47	3,02	0,52	2,11
8. Hématite rouge de Bilbao	54,58	1,05	0,023	12,03	1,95	0,43	2,83
9. » » de Carthagène	49,26	0,79	0,048	11,50	1,03	0,68	2,40
10. » » de Colondrinos, Espagne	57,15	0,15	0,130	3,57	7,21	—	0,82
11. » » de Rubio, Espagne	55,84	0,30	0,045	7,35	2,04	0,55	1,12
12. » » de Pétronila, Espagne (Nord)	53,57	2,38	0,018	10,98	0,68	—	—
13. » » de Campanil, Espagne (Sud)	54,96	0,98	0,037	8,34	0,24	0,25	1,28
14. » » de Diélette, France	51,50	0,20	0,5	—	—	—	—
15. » » de Grèce	51,84	0,56	0,62	—	—	—	—
16. Hématite brune de Bilbao	52,32	0,96	0,014	—	—	—	—
17. » » du Sud de l'Espagne	56,50	2,20	0,122	—	—	—	—
18. » » de Porman (id.)	49,50	0,50	0,05	—	—	—	—
19. » » de Huelva (id.)	54,91	0,15	0,027	—	—	—	—
20. » » de Santander	56,80	0,98	0,041	—	—	—	—
21. » » de Portugal	49,25	0,28	0,057	—	—	—	—
22. » » de Sériphos (Grèce)	54,86	0,63	0,048	—	—	—	—
23. » » de Wabana (Amérique du Nord)	54,86	0,27	—	—	—	—	—
24. Minette grise, Lorraine	39,50	0,48	—	—	—	—	—
25. » rouge, (id.)	36,30	0,62	—	—	—	—	—
26. Hématite brune de Belgique	50,40	0,30	—	—	—	—	—
27. Spath de Siegen	48,10	8,35	—	—	—	—	—
28. » de Bilbao	57,95	1,03	—	—	—	—	—
29. » du Sud de l'Espagne	57,03	2,25	—	—	—	—	—
30. Minerai de manganèse de Sta Liberta (Italie)	26,60	16,47	—	—	—	—	—
31. » » de Grèce	29,97	16,98	—	—	—	—	—
32. Psilomélane de Poti, Caucase	1,05	51,51	—	—	—	—	—
33. Pyrolusite de Cassandra, Asie Mineure	2,45	44,83	—	—	—	—	—
34. » de Milos	3,00	34,73	—	—	—	—	—
35. » des Indes	5,60	51,43	—	—	—	—	—
36. Manganèse spathique de Huelva	2,45	51,01	—	—	—	—	—
37. Haussmannite de Waldeck	1,45	41,18	—	—	—	—	—
38. Scorie de puddlage (Angleterre)	56,96	2,46	—	—	—	—	—
39. Scorie de Westphalie	47,80	2,10	—	—	—	—	—
40. Calcaire de Dornap	0,50	—	—	—	—	—	—
41. Minerai de fer chromonickelifère	50,50	—	—	—	—	—	—

De ces matières on emploie : les nos 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 20 et 29 pour le fer d'hématite ; les nos 1, 9, 11, 13-15, 17, 20-22 pour le fer fondu ; les nos 23-25 pour le fer du Luxembourg, les nos, 2, 3, 24, 25, 27 et 38, pour le fer Thomas ; les nos 2, 3, 5, 23-25, 38 et 39 pour le fer puddlé ; les nos 4, 12, 20 et 27 pour l'acier ; les nos 20 et 30-37 pour le spiegeleisen ; les nos 30-37 pour le fer au manganèse ; le no 30 pour les silicoferromanganèses.

TABLEAU III

Minerais de la forge de Buderus, près Wetzlar

	Fe	Mn	P	$CaCO^3$	$MgCO^3$	Al^2O^3	SiO^2
1. Manganèse de Essershausen.	46,91	3,12	1,20	1,21	—	8,80	8,87
2. » d'Abendstern, près Hungen	46,78	0,88	0,38	0,64	traces	12,55	8,87
3. » de Philippswonne	46,16	0,58	0,42	8,25	5.47	7,39	7,40
4. » de Schlagkatz.	32,98	11,50	0,37	1,01	0,38	9,46	14.78
5. Hématite rouge de Thor, près Ahausen.	52,02	0,40	0,15	1,01	0,15	6,99	17,06
6. » de Buderus, près Dronimershausen.	54,10	0,20	0,18	1,14	0,10	6,24	16,63
7. » d'Amanda, près Nauborn	41,50	0,26	0,22	27,37	0,49	6,08	7,60
8. » de Friedrichzug, près Nauzenbach.	47,61	0,17	0,25	0,38	traces	4,45	22,49
9. » de Morgenstern, près de Waldgirmes.	48,78	0,80	0,22	3,76	0,31	4,15	16,94
10. » de Schöne Aussicht près Laubuseschbach	46,78	0,36	0,24	12,46	0,21	6,37	12,92
11. Hématite de Hermine près Runkel	49,45	2 90	0,15	0,85	traces	6,19	17,17

Combustibles. — Les hauts-fourneaux à charbon de bois sont peu représentés dans le territoire qui figurait à l'Exposition. A Siegen seulement fonctionne quelque temps par an un unique haut-fourneau de ce genre pour faire de la fonte dure. La majorité se sert de coke dans le bassin de la Ruhr. La fabrication du coke est à un niveau convenable, et le combustible ne prêterait pas à la critique si, de temps en temps, des lavages insuffisants à la mine, et qui provoquent des réclamations violentes, n'amenaient à trouver une teneur en cendres et soufre plus considérable que celle qui convient au maître de forge. On trouvait dans l'Exposition non seulement diverses sortes de cokes, mais on voyait représentés aussi des dessins et des modèles de fours à coke. La fabrique bien connue *Dr. C. Otto et Cie* avait dans son propre pavillon toute une installation de four à coke avec les derniers perfectionnements. Le chauffage, obtenu au moyen de gros brûleurs de Bunsen placés en dessous du four, attirait l'attention des spécialistes.

Soufflage. — Il n'y a pas un perfectionnement dans la sidérurgie au milieu de l'Exposition qui ait la valeur de la production du vent au moyen des moteurs à gaz.

TABLEAU IV

Productions des hauts-fourneaux de Siegen

	Composition et production des fers					
	Puddlé	Acier	Bessemer	Spiegel	Fondu	Au charbon de bois
C	2 — 3	3 — 3,35	3 — 4	4 — 5	4 — 4,5	3 — 4
Si	0,3 — 0,8	0,3	2 — 4	0,3 — 0,5	2 — 3	1 — 3
Mn	2 — 6	4 — 8	4 — 6	6 — 30	0,8 — 1	0,3 — 0,5
P	0,2 — 0,3	0,08	0,07	0,06 — 0,1	0,2 — 0,4	0,2
S	0,01 — 0,04	0,01	0,01	0,2 — 0,03	0,02 — 0,03	—
Cu.	0,1 — 0,3	—	0,07	—	—	—
Production en tonnes	220 000	140 000	30 000	160 000	80 000	2 000

Matériaux nécessaires pour une tonne de fer

	Puddlé	Acier	Bessemer	Spiegel	Fondu	Au charbon de bois
Combustible . . . . . kg.	900	1 000	1 200	1 100	1 200	1 100
Calcaire . . . . kg.	650	500	600	500	800	—
Oligiste de Siegen	300	600	1 600	—	—	—
Hématite brune de Siegen . .	400	—	300	—	—	—
Rohspat de Siegen	1 000	1 200	300	400	—	—
Rohspat de Siegen	—	400	—	1 800	—	—
Hématite rouge de Nassau . .	400	—	—	—	1 700	900
Hématite brune de Nassau . .	—	—	—	—	500	—
Magnétite de Suède.	—	—	—	—	—	900
Scories	—	—	—	—	—	—

Production du haut-fourneau. — Dans l'exposition collective du Siegerland, on avait dressé un obélisque dont le socle hexagonal était formé des matériaux nécessaires et mélangés dans les rapports convenables pour l'obtention des différents fers, tandis que l'obélisque lui-même était constitué par les différentes sortes de fer. Cette construction permettait d'avoir un coup d'œil exact sur la variété des produits du haut-fourneau, en ne tenant pas compte, il est vrai, des ferro et silicomanganèses, des silicoferromanganèses et d'autres genres de métaux plus rarement fabriqués.

Les tableaux V et VI contiennent des exemples de composition relatifs aux fabrications de Duisburg et de Buderus, près Wetzlar.

TABLEAU V

FERS DES FORGES DU RHIN INFÉRIEUR

	Si	C	Mn	S	P
1. Hématite à gros grains	4,43	3,9	0,95	0,022	0,079
2. » »	3,34	3,8	1,98	0,020	0,077
3. » »	2,54	3,6	0,93	0,020	0,080
4. » à petits grains	1,87	3,5	0,86	0,028	0,075
5. » grise	1,12	3,0	0,85	0,036	0,079
6. » peu phosphorée pour l'exportation	3,06	3,8	1,15	0,079	0,046
7. » » » »	2,32	3,7	1,20	0,025	0,047
8. » » » »	1,70	3,6	1,05	0,034	0,042
9. Fonte à gros grains	3,10	3,8	0,73	0,021	1,370
10. » »	2,37	3,7	0,79	0,020	0,450
11. » »	1,99	3,7	0,84	0,022	0,380
12. » en coquilles	1,90	3,6	0,73	0,025	0,490
13. » grise claire	0,99	3,1	0,65	0,050	0.05
14. » à grains fins	0.93	3,3	0,63	0,032	0,53
15. » luxembourgeoises à gros grains	2,24	3,6	0,79	0,028	1,53
16. » Eglington I	1,93	3,7	1,88	0,012	0,86
17. Fer Thomas miroitant	0,49	—	3,35	0,032	2,11
18. » rayonnant	0,32	—	2,21	0,038	2,05
19. Fer puddlé gris	1,05	3,6	4,19	0,050	0,25
20. » miroitant	0,47	3,5	3,45	0,05	0,27
21. » rayonnant	0,42	3,2	2,10	0,08	0,40
22. » »	0,31	2,4	1,65	0,10	0,59
23. » mat	0,25	2,4	1,02	0,12	0,65
24. Acier gris	1,01	4,30	6,38	0,024	0,79
25. Acier	0,50	4,10	4,21	0,036	0,082
26. Fer silicié 10 %	10,45	1,83	0,96	0,019	0,12
27. » 12 %	12,32	1,45	0,99	0,021	0,13
28. » 13 %	13,10	1,61	1,12	0,016	0,11
29. » 14 %	14,56	1,20	1,05	0,014	0,10
30. » 15 %	15,28	1,19	1,30	0,015	0,11
31. » 17 %	17,06	1,10	1,23	0,019	0,13
32. Silicospiegel 10 %	10,68	1,30	19,38	0,025	0,12
33. » 10 %	10,51	1,1	24,48	0,020	0,12
34. » 11 %	11,49	1,0	23,41	0,019	0,13
35. » 12 %	12,70	1,1	22,36	0,025	0,14
36. » 13 %	13,18	1,2	19,19	0,022	0,14
37. » 14 %	14,65	1,1	20,51	0,018	0,12
38. Spiegeleisen 30 %	0,65	5,6	30,83		0,13
39. » 32 %	0,60	5,5	32,3		0,12
40. » 35 %	0,72	5,9	35,71		0,13
41. » 40 %	1,10	5,9	40,66		0,14
42. » 45 %	1,01	6,2	45,30		0,15
43. Ferromanganèse 50 %	1,05	6,0	50,91		0,23
44. » 55 %	0,65	6,8	55,20		0,25
45. » 60 %	0.81	6,6	60,34		0,28
46. » 65 %	0,73	6,7	65,82		0,23
47. » 70 %	0,96	6,6	70,15		0,23
48. » 75 %	0,87	6,9	75,68		0,25
49. » 80 %	0,72	7,2	80,61		0,27
50. » 89 %	1,40	7,1	85,37		0,25

Laitiers. — Pour la majorité des hauts-fourneaux encore aujourd'hui le laitier est encore un produit gênant qui, pour son enlèvement et son logement, entraîne à des frais élevés.

Très peu sont dans une situation avantageuse pour écouler ce sous-produit dans la construction des routes et en tirer un profit. Les efforts tentés pour l'utilisation des laitiers sont déjà anciens, mais maintenant encore la quantité de laitiers que l'on utilise est peu élevée.

F. W. Lürmann, en Allemagne, a, vers la fin de la soixantième année du XIX[e] siècle, proposé une des meilleures solutions en cherchant à fabriquer des briques pour la construction, en mélangeant le

ciment granulé avec un lait de chaux ; plus récemment, deux ingénieurs allemands, le Dr Bender et Narjès ont, en 1880, réussi à obtenir du ciment Portland en partant de laitiers et de calcaire. L'étude et l'expérience ont appris que ce produit est analogue à celui que l'on retire des matières premières naturelles, argile et chaux, au point qu'il surpasse encore en résistance à la traction et à la pression le produit dit Eisen-Portlandzement. (Ce nom est donné au ciment dépassant en teneur de laitier 2 % imposé comme limite maximum). Cet avantage est à attribuer à la quantité de silice facilement combinable contenue dans le laitier granulé.

Dans les pavillons des deux Firmes précédemment citées qui s'occupent de ces deux sortes d'utilisation des laitiers, on voyait des échantillons et dans le pavillon des forges du Rhin Inférieur on retrouvait dans une construction purement romaine les avantages et la faculté d'emploi du ciment.

Gaz du gueulard. — C'est à F. W. Lürmann qu'il faut attribuer la première proposition, en 1886, de se servir du gaz d'évacuation pour produire de la force. A vrai dire, le moment pour la réalisation de ses projets n'était pas encore venu. D'abord, après que le gaz d'éclairage eût été remplacé progressivement par le gaz d'eau et les mélanges gazeux pour le service des moteurs à gaz, et que la construction de ces machines eut fait d'importants progrès, pouvait-on songer à l'emploi d'un gaz qui avait une si faible chaleur de combustion. Dans la suite, simultanément en Belgique et en Allemagne, en quelques années, cela arriva et l'on ne craignit pas de construire des moteurs de 1 000 chevaux et plus, pendant que les Anglais n'étaient pas encore arrivés à établir une machine d'essai, quoique un d'entre eux (à tort vraisemblablement puisqu'il a eu la même idée que Lürmann en 1894 seulement) réclame la priorité. Par suite de l'élimination de la chaudière et du moteur à vapeur, de ces deux mangeurs de chaleur de l'espèce la plus désavantageuse, nos hauts-fourneaux sont en situation pour se développer au moyen d'une force importante, et l'exploitation du haut-fourneau a, avec cet important progrès, terminé le siècle de son développement pour la grande industrie.

Fer forgé. — Le fait le plus digne d'attention, qui se dégageait en pleine lumière à l'Exposition, était de montrer dans quelle étendue le fer fondu avait remplacé le fer forgé. Le matériel de chemin de fer, et le fer de construction, les tôles, les fils et les tubes sont faits aussi bien et exclusivement avec ce dernier ; il en est de même d'une très grande partie du fer du commerce. Alors que dans tout l'Empire allemand le fer forgé et le fer fondu sont dans le rapport de 1 : 4, 5, dans le territoire représenté à l'Exposition le rapport est tombé à 1 : 7, et dans les provinces du Rhin et de Westphalie il est encore moins élevé. On ne montra que certaines sortes dont les qualités étaient excellentes, comme le fer doux et le fer en barres de la *Prinz Leopoldhütte*, à Empel, les aciers affinés de *Söding et Halbach*, à Hagen, de la *Fabrique de Limbourg* et du Hütten verein, à Hohenlimburg, de *Doïrenberg Söhne*, à Ründeroth ; les tôles et les revêtements pour cuirassés en fer dur et les aciers des plus résistants pour coffres forts, casemates, etc., provenant des *Schöntaler Stahl und Eisenwerke, vormals Peter Harkort und Sohn* à Wetter ; les tôles, les fers en barres et en fils, ainsi que des essieux forgés pour les wagons. On rencontrait aussi du fer forgé à quelques places comme matière servant à faire de grosses ancres et des chaînes d'ancres puissantes ayant jusqu'à 82 millimètres d'épaisseur et un point de 42 kilogrammes pour un seul membre dans la *Hochfelder Walzwerk*, à Duisbourg.

La *Gutehoffnungshütte* réunissait enfin dans une vitrine une collection d'éprouvettes destinées aux essais de flexion, cassure et d'arrachement sur cinq qualités de fer forgé dont voici les résultats :

Qualité commerciale	Ristance à la rupture en kg/qmm.	Allongement % pour 200 mm.	Qualité commerciale	Résistance à la rupture en kg/qmm.	Allongement % pour 200 mm.
Fer à rais	36,5	18,0	Fer à vis et rivets	38,5	20,0
	36,5	17,5	Fer à grain fin	37,2	18,0
Fer de chaînes	37,0	22,0			

Nous avons déjà dit plus haut que le fer fondu est la matière première pour la fabrication d'objets qui, il y a vingt ans, généralement étaient laminés avec du fer soudant. Il est bon de faire remarquer le changement qui s'est produit dans son obtention.

Les articles courants sont livrés par les grandes usines en une qualité constante. Leur exposition ne se recommandait par rien de particulier au sujet de la bonté et de la nature du fer, l'intérêt provenait surtout de la grandeur et de la variété des objets présentés. Ici le travail mécanique n'a pas à entrer en ligne de compte, on n'a pas à recourir à l'emploi des marteaux, presses, laminoirs et filières. Il faut seulement mentionner que dans cet ordre de choses la sidérurgie allemande a acquis une haute situation et qu'elle a provoqué l'étonnement de l'étranger. Comme exemple des limites étendues dans lesquelles on peut répondre aux besoins nous donnons des tableaux qui permettent de comparer au fer forgé les fers fondus du *Phénix* et les aciers *fondus* du *Stahlwerk Krieger* à Düsseldorf.

Il faut encore mentionner parmi les fabriques d'acier fondu les établissements *Krupp*, les *Raffinier stahlwerk* déjà cités et ceux de *Félix Bischoff* à Duisbourg qui avaient exposé une riche collection des fers de tous profils ainsi que diverses pièces. Un riche choix d'outils se présentait depuis les ciseaux et cisailles de grandes dimensions jusqu'aux sondes, rabots, fraises, matrices pour la frappe, pièces usagées dont le peu d'usure attestait la bonne qualité.

TABLEAU VI

Fer fondu du Phénix

Numéros de Dureté	Résistance à la traction en kg/mmc. A	Résistance à la traction en kg/mmc. B	Allongement sur 200 mm. % B	Dimition de section % B	Limite d'élasticité kg. cm.
Fer Martin fondu					
0	32-36	33,7	32,0	70,3	—
0	36-40	—	—	—	—
1	40-45	44,6	27,0	72,0	—
2	45-50	49,2	26,0	36,1	—
3	50 55	—	—	—	—
4 w.	55-60	58,8	22,0	58,6	—
4	60-65	—	—	—	—
4 h.	65-70	65,4	19,0	52,1	—
5 w.	70 75	—	—	—	—
5 h.	75-80	77.4	14,5	36,5	—
5	80-85	80,2	13,5	32.0	—
6	85-90	86,0	13,0	32,0	—
7	90-100	92,0	8,0	—	—
Fer Thomas fondu					
0	35-40	36,7	30,5	68,6	—
1	40-45	41,2	37,0	66,4	—
2	45-50	45,2	24,0	65,9	—
3	50 55	51,3	21,0	62,7	—
4 w.	55-60	56,7	18,5	58,9	—
4	60-65	62,3	16,5	57,6	—
4 h.	65-70	66,9	14.0	49,7	—
5	70-80	77,3	12,5	41,3	—

Acier fondu du Stahlwerk Grieger

39,50	30	49,4	
40,50	29	48,8	
42,10	27	50,4	
43,40	26	—	
43,80	30	41,7	
44,4	28,0	—	—
45,0	28,5	—	—
45,2	26,0	—	—
45.3	25.5	—	—
46,6	25,0	50	—
48,7	25,5	—	25,5
48,9	25.5	—	30,5
50,0	24,0	—	27,7
50,5	23,0	—	—
51,6	22,0	33	—
51,9	24,0	—	—
52,5	24,0	—	27,7
53,2	25,0	—	28,0
53,8	24.5	—	29,2
57,3	20,0	—	29,3
59,6	20	—	—

B. — Métallurgie

En comparaison de la sidérurgie la métallurgie s'était peu distinguée, en partie parce que le cercle de la production des autres métaux que le fer était restreint dans le territoire de l'Exposition, en partie parce qu'un nombre important d'usines de production notable n'étaient pas représentées. Dans les

mines le Siegerland occupe une des premières places avec une production de 11 000 tonnes de minerais de zinc, 8 000 tonnes de minerai de plomb, 2 700 tonnes de minerai de cuivre, 36 tonnes de cobalt et 8 tonnes de minerai de nickel apportées sur le marché en 1901. Les usines de Siegen, notamment la *Rotenbacher Hütte* (plomb) et la *Kunster Metallhütte* (cuivre), ont donné : plomb 40 tonnes, litharge 240 tonnes, cuivre en blocs 967 tonnes et argent 673 kilogrammes. A côté des établissements cités plus haut 6 mines réunies, des districts de *Burbach*, *Runderoth* et *Werden* avaient exposé de la galène et de la blende. Les usines à zinc avaient réuni les produits de leurs mines avec ceux de leurs usines.

Cuivre. — Toutes les usines à cuivre étaient restées de côté et avaient laissé seule l'*Elmores Aktiengesellschaft* de Schladern sur la Sieg. Son exposition n'en était que plus brillante et causait une admiration générale, plus encore qu'en 1900 à Paris, où elle était pareillement étincelante dans la classe des mines et de la métallurgie. Ce n'était pas la manière d'obtenir le métal qui offrait de la nouveauté mais plutôt la fabrication directe des objets, principalement le façonnage des objets cylindriques tels que : tubes sans soudure, cylindres pour la papeterie et les industries des textiles, les manteaux pour condensateurs de navire de guerre, réservoirs divers ainsi que des tubes, cylindres et récipients en fer cuivrés.

La marche de l'affinage du cuivre par voie électrolytique ne s'écarte pas des procédés déjà en usage mais les procédés de façonnage ont subi des perfectionnements. Sur le fond d'une cuve à électrolyse en bois, on forme l'anode avec du cuivre granulé. Au-dessus, sur un support de verre se trouve un cylindre de cuivre ou de zinc, formant cathode, placé de telle sorte que son bord inférieur soit à 3 centimètres de l'anode. Parallèlement aux parois longitudinales de la cuve se trouvent deux tiges, formant comme des rails, sur lesquels des chariots peuvent être déplacés par le moyen d'une vis ; ces chariots portent un bras transversal auquel est fixé un brunissoir d'agate que la pression d'un ressort fait appuyer sur la couche de cuivre qui se forme. Cet appareil décrit sur la surface du précipité une hélice en agissant comme l'outil supporté par un tour, il polit la surface, le presse et empêche la formation de cristaux lorsque (et cela est possible) l'on emploie une densité de courant dix fois trop grande, comme cela est admissible dans l'électrolyse du cuivre. Cette action du brunissoir devient compréhensible quand on réfléchit à ce que, dans le temps nécessaire pour un parcours de l'agate, il se forme une couche de cuivre qui n'a que 0,003 mm. Une fois que la couche de cuivre a obtenu l'épaisseur voulue on sépare le cylindre du noyau, ce qui se fait d'une manière différente suivant la matière qui constitue ce dernier. Se compose-t-il de cuivre, la séparation du précipité dans le bain est possible tant que celui-ci n'est pas trop mince. On remplace pendant une demi-heure le brunissoir par une roulette d'agate qui, par sa pression, fait s'allonger très légèrement le cuivre et lui permet de quitter son support.

Si le noyau est en fer le cylindre, une fois terminé, est traité d'une manière analogue avec une machine spéciale portant une roulette d'acier jusqu'à ce que l'on puisse le détacher avec la main. Quand il s'agit d'un noyau fait avec un alliage comme ceux dont on se sert pour obtenir les objets ayant un profil déterminé on effectue la séparation en chauffant à la vapeur. L'usine utilise 500 chevaux fournis par l'eau et 400 chevaux donnés par la vapeur, elle occupait en 1900 en chiffres ronds 200 ouvriers et produisait 1 000 tonnes. Son exposition se composait de tubes de cuivre de différentes forces et dimensions, à surface unie ou non, de cylindres pour la papeterie et les textiles, de tubes de fer cuivrés et d'un condenseur de 5 mètres de long, 2,5 de diamètre, 10 millimètres d'épaisseur et pesant 3 600 kilogrammes. En dehors de l'essai de la solidité (un tube de 296 millimètres de long et de 2,5 mm. d'épaisseur s'est allongé à 396 millimètres avant de se fendre) il resta à la limite d'élasticité au dessous de 31,2 et à la limite de rupture au-dessous de 56,6 kil. cm². Ce fait suivant parle en faveur de la densité et de la régularité du métal. Ces tubes peuvent être coupés.

Ailleurs le cuivre était seulement représenté par ses alliages. Les lingots de bronze, de métal *Delta* et *Durana* fournissaient par leur masse, leur forme compliquée et leur épaisseur, de beaux échantillons. Les frères *Kemper* à Olpe exposaient entre autres du cuivre phosphoré à 10 et 15 % et de l'étain phosphoré à 5 % de phosphore ; L'*Isabellenhütte*, à Dillenburg montrait de la manganine (alliage d'une résistance électrique particulièrement élevée : R = 0,45 Ω, coefficient de température 0,0001), des bronzes manganeux fondus et laminés, du cuivre manganeux à 30 % de manganèse, du nickel manganeux et du manganèse métallique.

Plomb. — Ce métal était très peu représenté en dehors de la petite exposition de la *Niederfisbacher Berg und Hüttengewerkschaft* on trouvait un unique lingot de plomb comme sous-produit de l'exploitation des hauts-fourneaux des *Rheinische Stahlwerke.*

Zinc. — La production de ce métal est en Allemagne la plus grande de tous les pays, après elle viennent les productions de la Belgique et du Nord de l'Amérique ; les usines françaises, anglaises et espagnoles occupent ensuite une place importante mais les autres sont sans importance. Les usines à zinc allemandes se répartissent presque exclusivement dans la haute Silésie et les provinces rhénane et westphalienne. Deux usines étaient représentées, formant chacune une exposition distincte. L'une à qui revient la plus grande entreprise au point de vue des gisements, de la production et du travail du métal, l'*Aktiengesellschaft des Altenberges* (Société anonyme de la vieille montagne), a son siège à Chênée, en Belgique, mais ses mines importantes et quatre de ses usines sont dans la province du Rhin. Elle prouvait l'antiquité de l'exploitation de ses mines par des outils en bois et fer romains trouvés dans une vieille mine. Elle montrait aussi une collection de minerais bruts et travaillés, de plans de mines. etc., ainsi que ses produits sous forme de zinc, de poudre de zinc, de zinc pour couverture et de blanc de zinc.

L'autre exposition était celle des *Vereinigte Zinkwalzwerke* ; trois usines de Silésie qui leur sont associées étaient également représentées. Les objets représentés sont, par leur nature, du même genre que ceux énumérés plus haut : minerais de provenances allemande et étrangères (calamines d'Amérique,

blendes de Linarès), zinc, feuilles de zinc. Il est extraordinaire de constater de quels nombreux côtés se fait l'écoulement du zinc dans les divers métiers : dans le bâtiment pour la couverture et ses accessoires, dans la maison pour les ustensiles, dans le commerce pour l'emballage, dans l'agriculture et dans la brasserie pour les machines, dans les mines, dans la métallurgie où on l'emploie sous forme de copeaux pour la précipitation de l'étain et de l'or, dans la navigation et dans les arts de la guerre, dans la fabrication des jouets ainsi que des instruments de musique, dans la papeterie et la tannerie, dans la zincographie et la gravure. A côté se trouvaient des tôles de zinc nickelées, cuivrées, des laitons et des échantillons témoins qui donnaient un aperçu de la situation tout à fait satisfaisante de l'industrie du zinc en Allemagne.

Etain. — La production de l'étain n'a jamais eu d'importance en Allemagne, car les gisements de l'Erzgebirg sont bien modestes à côté de ceux des Cornouailles et tout à fait petits quand on les compare à ceux des Indes Orientales. Malgré cela, dans ces dix dernières années la production s'est notablement relevée non seulement au point de vue des minerais mais aussi du travail des déchets de fer blanc qui, une fois débarrassés des 3 $^0/_0$ environ d'étain qui les recouvrent, sont envoyés au Four Martin. Il y a lieu de rattacher à l'extraction du métal une des peu nombreuses usines de désètamage la fabrique *Th. Goldschmitt* à Essen a pu se développer et arriver à devenir une production d'étain.

La dissolution de l'étain qui couvre les déchets de fer-blanc a lieu en traitant la matière par un courant de chlore, ce qui donne du chlorure d'étain, ou en la chauffant avec une solution de soude caustique au contact de l'air, il y a formation de stannate de sodium. Ces deux combinaisons servent dans la teinture comme rongeants, pour charger la soie ou encore sont électrolysées pour l'extraction de l'étain. L'Exposition de l'établissement d'Essen montrait à côté de la matière première (c'est-à-dire des blocs de déchets comprimés à la presse) les produits que l'on pouvait retirer : fer blanc désétamé, étain en saumons, lingots et grenaille, chlorures d'étain solide et liquide, stannate de sodium et sel d'étain.

Nickel et Cobalt. — La *Nickel-Aktiengesellschaft vormals Fleitman und Witte* à Iserlohn avait exposé dans le groupe VII (Industrie Chimique). Là se trouvaient leurs produits principaux en dehors de combinaisons, oxydes et sels. Dans le groupe III (Travail des métaux) se trouvaient les belles productions du Westfälischer Nickel-Walzwerk Fleitmann, Witte und C° à Schwerte, consistant principalement en tôles, fils et tubes en nickel pur, en nickel plaqué sur fer, cuivre et argentan et en tréfilé, enfin des ustensiles de table et de cuisine obtenus avec ces matières. Les vieux spécialistes se souviendront quelle sentation produisirent les tôles et fils plaqués de nickel à l'Exposition de Düsseldorf de 1880 ; c'était alors peu avant que Fleitmann eût trouvé le moyen, en désoxydant le nickel fondu par le magnésium, de le rendre forgeable, ce qui augmente considérablement son emploi et a fait que le nickelage s'est trouvé de plus en plus restreint.

Aluminium. — Il n'y a point d'usine productrice d'aluminium dans le territoire de l'Exposition mais la découverte du moyen de souder l'aluminium est appelée à produire un aussi grand bruit que la découverte de Fleitmann il y a vingt-deux ans : c'est à la maison bien connue pour la fusion du platine *W. C. Heraus* d'Hanau qu'elle revient. Qu'avec cette facilité l'emploi de l'aluminium doive s'élever de la même manière que celui du nickel, cela est douteux, car les propriétés chimiques de ce métal placeront des entraves sur le chemin. On pourrait craindre que l'emploi du procédé soit restreint dans la pratique, mais il est heureux de voir comment, par l'étude des propriétés du métal, on a vaincu l'obstacle qui gênait le travail de l'aluminium. Le procédé repose sur une propriété qui n'est pas connue depuis longtemps, que le métal à une température qui semble encore inférieure au rouge vif devient mou et que, dans cet état, il se laisse forger suffisamment pour faire un tout. L'obtention de cela est nécessairement liée à l'observation exacte d'une température convenable car, entre cette température et le point de fusion, l'aluminium, s'écartant en cela des autres métaux soudables mais se rapprochant du zinc, se trouve dans un état où la moindre action le brise en fragments. Comme il n'y a pas formation d'une couche d'oxyde à la température dont il s'agit, l'emploi d'une poudre de soudure est superflu et maintenant il est possible de construire des appareils très compliqués que par la soudure, procédé très difficile et peu sûr, on ne pourrait arriver à obtenir.

Manganèse, Chrome, etc. — Pour terminer faisons mention des métaux qui sont obtenus par l'*Allgemeine Thermitgesellschaft* au moyen de la réduction par l'aluminium. Le procédé a déjà été indiqué dans cette feuille [1]. Il est le seul qui permette d'obtenir les métaux, pouvant se carburer, exempts de carbone. A côté du fer se placent le manganèse et le chrome, deux métaux qui ont une grande importance pour la fabrication des alliages du fer. Plus loin viennent après le nickel et le cobalt quelques alliages plus récents et plus rares dont, à cette époque, la valeur technique est encore douteuse, tels que le ferrobore, le ferrovanadium, le fer titané, le boromanganèse, le manganèse titané, le cuivre mangané exempt de fer, le baryum plombé et comme sous-produit l'alumine fondu, que l'on envoie dans le commerce sous le nom de *Corubine* comme matière à polir. Par son extraordinaire dureté qui surpasse celle de l'émeri naturel, il se peut dans l'avenir qu'elle entre en concurrence sérieuse avec l'émeri de Naxos.

---

(1) *Mon. Scient.*, **1900**, 173 et 353.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 juin. — Sur la parallaxe du soleil. Note de M. BOUQUET DE LA GRYE.

L'auteur estime que l'on peut adopter le chiffre 8",80 pour la parallaxe du soleil au lieu de 8",86 donnée par Le Verrier.

— Sur la photographie des diverses couches superposées qui composent l'atmosphère solaire. Note de M. DESLANDRES.

Production accidentelle d'une assise génératrice intralibérienne dans les racines de Monocotylédones. Note de M. Gaston BONNIER.

Une blessure peut provoquer dans la structure de certaines racines de monocotylédones un début de formations secondaires, s'organisant de la même manière que dans les racines de dicotylédones.

— Action physiologique de l'émanation du radium. Note de MM. BOUCHARD, CURIE et BALTHAZARD.

En éliminant les causes d'erreur dues au confinement de l'atmosphère et à la production de l'ozone. on a pu établir la réalité d'une action toxique des émanations du radium introduites par la voie respiratoire et agissant sur le revêtement cutané. Il n'a pas été possible d'obtenir d'effets nocifs en injectant les émanations avec du gaz dans le péritoine de cobayes ou de lapins.

— Emanation du radium (*Exradio*), ses propriétés et ses changements. Note de SIR WILLIAM RAMSAY.

Les expériences faites par M. Ramsay en collaboration avec MM. Soddy et Collie l'ont convaincu que l'émanation qui s'échappe du radium, possède des propriétés d'un véritable gaz qui suit la loi de Boyle-Mariotte, d'un corps pesant que l'on peut condenser à très basse température et qui possède une tension de vapeur, même à la température d'ébullition de l'air atmosphérique. On a pu mesurer la quantité d'émanation que donne le bromure de radium dans un temps connu et l'on a pu déterminer la position de ses raies spectrales les plus lumineuses.

Une solution de brom ure de radium dans l'eau distillée décompose lentement l'eau de telle sorte que l'on obtient un mélange tonnant d'oxygène et d'hydrogène contenant toujours un excès de ce dernier gaz. Après avoir fait détoner le gaz tonnant dans un eudiomètre bien privé d'azote, d'acide carbonique et bien nettoyé des poussières organiques qu'il pouvait contenir on a fait arriver le mélange d'hydrogène et d'émanation dans une ampoule refroidie au moyen de l'air liquide. L'émanation se condense ; on enlève l'hydrogène avec beaucoup de précaution car l'émanation condensée possède encore une tension de vapeur notable dans l'air liquide. Ensuite on enlève l'air liquide ; l'appareil s'échauffe et l'émanation prend l'état gazeux. On mesure alors les volumes et pressions diverses obtenues en levant le réservoir de la pompe à mercure. D'après les valeurs données par ces déterminations on peut conclure que l'émanation semble se comporter comme un gaz ordinaire. Un fait remarquable a été observé pendant ces expériences. La longueur du tube rempli d'émanation, à une pression constante, ne tardait pas à diminuer avec régularité en conservant sa luminosité. Après trois semaines, il ne restait qu'un point lumineux qui émettait autant de lumière qu'au début de l'expérience. Lorsque l'expérience dure un mois. toute lumière a disparu. En abaissant ensuite le mercure, afin de faire le vide dans l'appareil et en l'échauffant légèrement, on a obtenu une quantité de gaz qui représentait, à peu près quatre fois le volume originel de l'émanation et qui donnait le spectre de l'hélium.

L'émanation ressemble aux gaz de la famille de l'argon ; elle résiste à tous les agents chimiques. Il est vraisemblable que sa molécule est monoatomique et que, en conséquence, son poids atomique est le double de sa densité ($H = 1$). On ne connaît pas exactement sa densité ; mais des expériences poursuivies de divers côtés indiquent une valeur voisine de 80 ; ce qui correspond à un poids atomique de 160. Le poids atomique du radium étant de 225, d'après les recherches de Mme Curie, on peut en déduire que chaque atome du radium ne peut produire plus d'un atome d'émanation.

Pour déterminer le rapport entre la quantité du radium et la quantité d'émanation qu'il produit, il est nécessaire de connaître le volume occupé par le radium, en le regardant comme un gaz monoatomique. Pour 1 gramme de radium on trouve 0,1 l. soit 10^5 millimètres cubes. Chaque gramme de radium donne 3×10^{-6} millimètres cubes par seconde. Et si un atome de radium ne fournit qu'un atome d'émanation λ, la proportion du radium qui se transforme par seconde est 3×10^{-11}. La proportion qui se transformerait en une année est donc 95×10^{-4} c'est-à-dire un peut moins que la millième partie de son poids. La vie moyenne de l'atome de radium est, en conséquence $\frac{1}{\lambda} = 33 \times 10^{10}$ secondes soit 1050 années. Une seconde expérience a donné le chiffre 1150 années. On peut aussi déduire des mesures de M et Mme Curie et de celles de Rutherford que la chaleur qui est émise par 1 centimètre cube d'émanation est 3 600 000 fois plus grande que celle qui est fournie par l'explosion d'un égal volume de gaz tonnant.

Quant au spectre de l'émanation il faut prendre de grandes précautions pour l'obtenir, ses lignes sont nettes et il rappelle les spectres de gaz de la série de l'argon. Parmi l'émanation est un gaz sans activité chimique ; il possède un spectre semblable à ceux des gaz inertes de l'air ; il est visible grâce à sa luminosité, et, comme les autres gaz, il suit la loi de Boyle-Mariotte. M. Ramsay propose de le nommer *Exradio*. La production de l'hélium au moyen de ce gaz a déjà été observée par Deslandres et Hendrichson. Peut-on dire que le radium contient de l'émanation c'est-à-dire le gaz exradio et que

l'exradio contient de l'hélium? Tel n'est pas l'avis de M. Ramsay, car on n'a pas réussi à reproduire le radium en partant de l'exradio, ni l'exradio en partant de l'hélium. Mais on peut objecter que nous ne possédons pas tous les constituants de l'exradio. Ne serait-il pas possible qu'en ajoutant à l'hélium la substance qui se dispose comme enduit sur les parois des tubes pendant les expériences qui ont été faites il se ferait une combinaison qui donnerait l'exradio. Cependant il y a un constituant qu'il ne faut pas oublier c'est l'énergie qui a été perdue en quantité considérable dans la décomposition de l'exradio. En outre, il faut aussi pouvoir remplacer les électrons qui se sont échappés pendant la décomposition. Si l'on pouvait constater qu'après la perte des électrons, qui forment, suivant J.J. Thomson et d'autres l'électricité négative, le résidu ne possède pas une électrisation positive ; on ne pourrait pas soutenir que, en perdant des électrons la substance ne soit devenue neutre, c'est-à-dire qu'elle ne contienne un excès, soit d'électricité positive, soit d'électricité négative. Si une charge d'électricité positive de cette matière n'indique que la perte des électrons, on peut comprendre que en se transformant, les nouvelles matières contiennent une quantité plus faible d'électrons, mais encore suffisante pour les rendre électriquement neutre.

Ainsi par exemple, le chlorure d'ammonium devrait être décomposé en chlore et ammonium, mais le groupement ammonium étant peu stable se décompose en hydrogène et ammoniac. Pour reconstituer AzH^4Cl il faut d'abord combiner le chlore avec l'hydrogène faire de l'acide chlorhydrique et combiner ce dernier avec l'ammoniac. Toute une série de transformations semblables n'a pu être opérée avec le radium et ses produits de décompositions. Les essais poursuivis jusqu'à présent dans cette voie n'ont pas donné de résultats. M. Ramsay n'ose pas assurer qu'ils réussiront toutefois il estime qu'il ne faut pas abandonner le sujet et faire de nouvelles tentatives malgré les difficultés de la question à résoudre.

— De l'action que les rayons N exercent sur l'intensité de la lumière émise par une petite étincelle électrique et par quelques autres sources lumineuses faibles. Note de M. L. Blodlot.

L'observation des changements de luminosité dues à l'action des rayons N ne met pas en jeu la même propriété de l'œil quand il s'agit de l'étincelle électrique que quand il s'agit de substances phosphorescentes : dans le cas de l'étincelle, c'est l'aptitude de l'œil à saisir de faibles variations d'intensité lumineuse qui est en jeu, dans le cas de substances phosphorescentes, c'est de plus la propriété que possède l'œil de devenir plus sensible quand il reçoit des rayons N.

— Sur l'émission suivant la normale de rayons N et de rayons N_1. Note de M. Bichat.

Le sulfure phosphorescent en présence de différentes sources de lumière produit des oscillations lumineuses. Si au moment ou l'éclat est minimum on interpose entre la source et l'écran une lame de plomb oxydé, on voit cet éclat augmenter, donc, à ce moment, l'écran recevait des rayons N_1 ; si on interpose la lame au moment où l'éclat du sulfure paraît maximum, cette interposition ne produit aucun effet ; à cet instant, on observe simplement l'éclat normal du sulfure. Les sources étudiées agissent comme si elles émettaient des rayons N_1, d'une façon intermittente. Si au moyen d'un fil de cuivre on relie la source au sol, ou si on la met en communication avec le pôle d'une pile dont l'autre pôle est au sol, les intermittences lumineuses cessent et l'écran phosphorescent indique une émission constante de rayons N dans le premier cas et de rayons N_1 dans le second cas. Si l'on emploie comme source un miroir métallique concave émettant des rayons N et N_1 selon qu'il est relié au pôle par un fil de cuivre non oxydé, ou qu'il est mis en communication avec le pôle d'une pile, et que l'on déplace la fente phosphorescente devant cette source on constate que les rayons émis viennent converger vers le centre de courbure du miroir, dont on détermine aisément la position par ce procédé : les rayons sont donc normaux à la surface d'émission. Le cône formé par les rayons N ou N_1 paraît cependant avoir un angle un peu plus petit que le cône géométrique ayant pour sommet le centre de courbure, et pour base le miroir : un fait analogue a été constaté pour les rayons cathodiques.

— Sur l'émission des rayons N et N_1 par les corps cristallisés. Note de M. E. Bichat.

Un canon de quartz placé de telle sorte que son axe soit perpendiculaire à l'écran phosphorescent émet des rayons N. Au contraire si son axe est parallèle à l'écran il émet du rayon N_1. Pour le spath d'Islande le phénomène est inerte. Or le quartz est un cristal positif et le spath d'Islande un cristal négatif. Et tous les cristaux positifs se comportent comme le quartz tandis que le cristaux négatifs ont une action semblable à celle du spath. Il existe donc une relation entre la production des rayons N et N_1 et l'électricité des différents cristaux. La tourmaline qui est négative et pyroélectrique produit une augmentation de l'éclat du sulfure lorsqu'on présente les deux extrémités d'une aiguille de ce cristal chauffée.

— Sur la 5e campagne scientifique de la Princesse Alice II Note de S. A. le Prince Albert de Monaco.

— MM. E. Picard et Moissan sont chargés de la vérification des comptes de l'année précédente.

— Sur les expressions formées de radicaux superposés. Note de M. Pierre Wiernsberger.

— Sur les mouvements de solides aux trajectoires sphériques. Note de M. J. Andrade.

— Sur une variante du joint universel. Note de M. Lecornu.

— Sur la vitesse critique des ballons dirigeables. Note de M. Ch. Renard.

— Sur les rayons cathodiques. Notes de M. P. Villard.

Plücker a observé, en 1858, que dans une ampoule à gaz raréfié placée dans un champ magnétique intense la lumière négative se dispose suivant un tube de force ayant pour base la cathode. Récemment M. Broca a nettement établi que dans un champ puissant, il se produit simultanément des rayons cathodiques ordinaires s'enroulant autour des champs suivant des lois connues, et une seconde espèce de rayons qui suivent les lignes de force. Ces derniers, dits rayons magnéto-cathodiques pour rappeler leur mode de formation, se produisent, toutes choses égales d'ailleurs, avec une différence de potentiel moindre que les rayons ordinaires ; leur apparition détermine une chute de tension aux électrodes et, par suite, un affaiblissement notable ou même une suppression complète des rayons cathodiques pro-

prement dits. Les propriétés principales des deux espèces de rayons sont essentiellement différentes. Pour les rayons magnéto-cathodiques, le champ est non seulement directeur, mais aussi moteur ; ils ne sont pas électrisés. Les propriétés des rayons magnéto-cathodiques sont inverses de celles des rayons de Hittorf.

— Sur une méthode propre à mesurer les coefficients de self-induction. Note de M. Iliovici.

— Des phénomènes qui accompagnent la contemplation à la chambre noire de surfaces faiblement éclairées par certaines lumières spéciales, cas des taches de sulfure phosphorescent. Effet des anesthésiques. Note de M. F. P. Le Roux.

Il résulte de cette note que dans des cas déterminés la contemplation d'une surface douée d'une illumination sensiblement constante peut la faire apparaître comme douée d'une illumination variable sans qu'on puisse invoquer d'autre cause de cette apparence que le fonctionnement même de l'organe et de ses annexes qui sont ici les parties du cerveau affectées aux perceptions visuelles. Ce sont là des phénomènes purement subjectifs et les observateurs doivent se tenir en garde contre des interprétations erronées.

— Sur l'anesthésie des métaux. Note de M. Jean Becquerel.

Les expériences décrites dans cette note conduisent à cette conclusion que l'aluminium et le cuivre perdent leur transparence par les rayons N quand la surface qui reçoit le rayonnement ou quand la surface de sortie des rayons est soumise à l'action de l'anesthésique : le quartz paraît jouir de la même propriété. Au contraire, le verre, le bois, le carton, laissent toujours passer le rayonnement.

Dès lors un métal émettant des rayons dans toute sa masse tel que l'acier, le cuivre comprimé ou étiré, le plomb longuement insolé a son rayonnement suspendu par l'action de l'anesthésique agissant seulement sur sa surface, tandis que le bois comprimé, les larmes bataviques ne semblent pas sensibles à l'action du chloroforme et de l'éther, parce que l'anesthésie de la surface ne pourrait arrêter que les rayons émis par la surface et non ceux qui ont pris naissance au sein de la substance. Pour expliquer ces faits, on pourrait envisager dans les rayons N deux éléments : un mouvement ondulatoire semblable aux ondes lumineuses, qui se propagerait dans l'aluminium avec une vitesse comparable à celle de la lumière dans le verre, puisque les indices de réfraction sont de même ordre de grandeur ; et un autre mode d'énergie ne se propageant que lentement, et dont la transmission serait arrêtée à la surface des métaux anesthésiés.

— Méthode pour l'enregistrement continu de l'état d'ionisation des gaz. Ionographe. Note de M. Ch. Nordmann.

— Influence de la fréquence dans l'électrolyse par courant alternatif. Note de MM. André Brochet et Joseph Petit.

La fréquence n'a qu'une action faible dans le cas précisément de réactions particulières au courant alternatif, telles que la dissolution du fer et du platine dans le cyanure de potassium, et celle du plomb dans l'acide sulfurique. Avec le nickel et le cobalt la fréquence agit d'une façon toute particulière en contradiction avec ce que l'on avait admis jusqu'ici.

— Sur l'emploi des rayons N en chimie. Note de M. Colson.

En résumé comme l'examen des radiations Blondlot le faisait prévoir il y a deux ordres de phénomènes chimiques selon que la baryte agit sur les sulfates métalliques ou selon que les sulfates réagissent sur la baryte en solution aqueuse et à la température ordinaire.

— Sur la réduction de l'alcool o-nitrobenzylique. Remarques générales sur la formation des dérivés indazyliques. Note de M. P. Freundler.

La réduction de l'alcool o-nitrobenzylique s'effectue normalement et selon les règles établies pour les dérivés nitrés orthosubstitués (formation d'hydroxylamines, puis d'azoïques, et de dérivés aminés). Toutefois la réaction est compliquée d'abord par l'oxydation partielle ou totale du groupement alcool, et ensuite par l'instabilité des azoïques à fonction alcool qui se transforment plus ou moins rapidement en indazols. La formation des dérivés indazyliques est d'ailleurs loin d'être limitée à cette dernière réaction. En effet, les éthers oxydes o-azobenzyliques se décomposent à la distillation en alcool et éthers oxydes indazyliques. D'autre part, les aldéhydes à fonction hydrazoïque se déshydratent avec la plus grande facilité pour donner naissance à des composés appartenant à la même série. Les cétones se comporteraient probablement de même ; un phénomène analogue a d'ailleurs été signalé à propos de la réduction de l'o-diazo-acétophénone par le sulfite de soude.

Cette tendance si marquée à la formation du noyau indazylique dans des conditions assez différentes donne lieu de penser que ce noyau pourrait faire partie intégrante de la molécule de composés naturels. Elle suscite aussi l'idée que les dérivés orthosubstitués et notamment les azoïques se trouvent dans un état d'équilibre instable dont les formules de constitutions actuelles sont impuissantes à rendre compte.

— Nouvelle méthode de préparation des anilides. Note de M. Bodroux.

Cette méthode consiste à faire réagir les composés magnésiens organo-métalliques des amines primaires aromatiques sur les éthers sels des acides monobasiques.

$$\begin{matrix} R - AzH - Mg - I \\ R - AzH - Mg - I \end{matrix} + R' - COOR' = Mg\begin{matrix} \diagup OR'' \\ \diagdown I \end{matrix} + R' - \begin{matrix} AzH - R \\ | \\ C \\ | \\ O - Mg - I \end{matrix} - AzH - R$$

$$R' - \begin{matrix} AzH - R \\ | \\ C \\ | \\ O \end{matrix} - \boxed{\begin{matrix} AzH - R + H\,\vert\,Cl \\ Mg - I \end{matrix}} = R - AzH^2 + Mg\begin{matrix} \diagup I \\ \diagdown Cl \end{matrix} + R' - CO - AzH - R.$$

— Sur les engrais humiques complets. Note de M. J. Dumont.

L'acide phosphorique suit l'humus comme s'il était combiné à lui. Ainsi le précipité d'acide humique obtenu au moyen de différents réactifs en entraîne les deux tiers même quand il se forme dans un milieu où les phosphates devraient rester dissous. Avec les réactifs salins la séparation est encore plus complète, tout le phosphate est entraîné par l'humate de calcium. L'engrais humique complet possède encore les qualités essentielles du fumier. Sous le rapport de la capacité nitrifiante, les essais qui ont été faits ont montré que l'azote de la partie soluble nitrifie aussi rapidement que celui du sang. L'emploi d'engrais humiques augmente dans les betteraves fourragères la richesse du sucre dans la proportion de 30 %.

— Etude de la réaction provoquée par un ferment oxydant indirect (anaéroxydase). Note de MM. Bourquelot et Marchadier.

La réaction provoquée par un ferment oxydant indirect et l'eau oxygénée sur la vanilline est la même que celle qui est provoquée en présence de l'air par une oxydase.

— L'étouffage des cocons par le froid artificiel. Note de M. de Laverdo.

L'étouffage des cocons peut être obtenu aussi sûrement par le froid que par la chaleur, sous la condition de laisser séjourner la chrysalide pendant près de 1 mois, à une température sèche, constante et inférieure à 0°. Cet étouffage par le froid présente l'avantage sur les procédés usités : de ne demander aucune manutention et d'éviter complètement les déchets causés par l'imperfection des étouffoirs à air chaud et à vapeur.

— Sur deux filets destinés à la récolte du plankton. Note de M. J. Richard.

— Sur les Acarophytes. Note de M. de Wildeman.

— Sur le sulfate de baryte de la Lozère. Note de M. Guédras.

La barytine trouvée aux Rochettes Inférieures, près d'Altier (arrondissement de Mende) est très riche en cuivre (jusqu'à 10 %) et renferme une forte proportion d'étain. Ce filon a une puissance de 4 à 5 centimètres. La commune de Villefort renferme un filon de baryte chargé en galène. Cette barytine affecte la forme crétacée. Dans la région d'Altier et celle de Villefort, la roche encaissante est formée par des schistes sériciteux tachés de malachite au contact du gîte barytique.

— Sur la plate-forme des hauts sommets des Alpes de Transylvanie. Note de M. de Martonne.

— Sur les conditions générales de la sismicité des pays barbaresques. Note de M. de Montessus de Ballore.

— Sur une éruption volcanique qui a eu lieu en Arabie près de la ville de Médine, le 30 juin 1256. Note de M. Houdas.

— Sur la flore fossile des régions antarctiques. Note de M. Nathorst.

Dans les régions antarctiques, on a découvert des plantes fossiles jurassiques et tertiaires. Cette flore jurassique de la Terre Louis-Phillipe se rattache d'un côté à la flore jurassique de l'Europe et de l'autre à la flore du Gondwana supérieur de l'Inde (Jabalpur, Koch).

Les plantes fossiles tertiaires ont été trouvées à l'île Seymour.

— Sur les formations ergastoplasmiques des cellules néphridiales de sangsue (Hirudomédicinalis). Note de M. Louis Fage.

— Rapport entre l'intensité des réflexes et l'organisation nerveuse. Note de MM. Toulouse et Vurpas.

— La respiration dans une atmosphère dont l'oxygène est considérablement raréfiée n'est accompagnée d'aucune modification des combinaisons intraorganiques évaluées d'après les échanges respiratoires. Note de M. J. Tissot.

— Des injections de Phloridzine chez les vaches laitières. Note de M. Porcher.

— Recherches sur les causes de l'immunité naturelle des vipères et des couleuvres. Note de M. Phisalix.

L'immunité des vipères et des couleuvres doit être attribuée à la présence dans le sang d'une antitoxine libre qui neutralise le venin à mesure qu'il pénètre dans la circulation.

— Agglutination des globules rouges par l'hydrate ferrique colloïdal, le chlorure de sodium et différents sérums. Note de Mme Girard-Mangin et Victor Henri.

— M. Védie adresse une note sur la radioactivité inductive et induite.

Séance du 13 juin. — La contraction musculaire appliquée au soutien des charges sans déplacement (travail statique du muscle). Confrontation de ce travail intérieur avec la dépense énergétique qui l'engendra. Influence de la valeur de la charge. Note de M. A. Chauveau.

— Influence exercée par de petites variations des actions extérieures sur un système que définissent deux variables affectées d'hystérésis. Note de M. P. Duhem.

— Sur la propriété que possèdent un grand nombre de corps de projeter spontanément et continuellement une émission pesante. Note de M. Blondlot.

Certaines expériences faites avec un écran phosphorescent permettent de constater que le phénomène d'augmentation de la luminosité de l'écran est produit comme si une émission pesante était projetée sur cet écran par l'objet qui agit sur la luminosité.

— M. Berthelot fait hommage à l'Académie du second volume de la quatrième édition du *Traité de Chimie organique* qu'il publie en collaboration avec M. Jungfleisch. — On sait que dans les premières éditions M. Berthelot avait gravement déclaré que l'acide picrique n'avait aucune propriété balistique. C'était assez réussi pour un président des explosifs au Ministère de la Guerre. Turpin en inventant la mélinite mit en triste posture le président du Comité des explosifs d'où la guerre acharnée qui fut faite à l'inventeur qui ne voulut pas partager le mérite de sa découverte, non plus que Vieille qui dota la France de la poudre sans fumée. Tout cela fournira un chapitre intéressant à écrire.

— Commission chargée de décerner le prix Leconte. MM. Mascart, Troost, Darboux, Berthelot, Maurice Lévy, Poincaré, Bouchard, Becquerel, Moissan, Janssen, de Lapparent.

— Etude photographique du spectre de la planète Jupiter. Note de Millochau.

Les spectres obtenus montrent nettement cinq bandes d'absorption spéciales à l'atmosphère de Jupiter ; es bandes se trouvent près de 618, 607, 600, 578 et 515 et correspondent à des bandes signalées dans e spectre d'Uranus, par Keeler. De plus les bandes correspondant au spectre de la vapeur d'eau et la bande α sont fortement renforcées.

— Remarque sur la communication précédente par M. Janssen.

— Sur une classe d'équations différentielles à intégrales multiformes. Note de M. Pierre Boutroux.

— Energie en jeu dans les actions statiques. Fote de M. Eugène Lebert.

— Sur l'indice de réfraction des solutions. Note de M. Chéneveau.

L'influence du corps dissous sur la marche de rayons lumineux semble être une propriété atomique additive. Elle est indépendante de l'état d'ionisation du corps dissous. Elle ne dépend pas non plus des hydrates qui ont pu se former.

— Contribution à l'étude des rayons N et N_1. Note de M. Jean Becquerel.

L'échauffement amenant une dilation des corps est accompagné d'une émission de rayons N_1 et le refroidissement produisant une contraction donne naissance à des rayons N. Les larmes bataviques qui sont des corps étirés dans le sens de leur longueur et contractés normalement à leur surface dégagent simultanément des rayons N et N_1. Les vapeurs d'alcool agissent comme le chloroforme sur les sources des rayons Blondlot et sur les métaux qui transmettent ces rayons.

— Sur les formes de l'éclairage de haute fréquence entre fils de platine de faible diamètre. Note de MM. André Broca et Turchini.

La nature des phénomènes de décharge dans l'air peut être extrêmement variable et apporter des perturbations profondes dans les propriétés électriques des circuits de haute fréquence.

— Action des sources de rayons N sur l'eau pure. Note de M. Julien Meyer.

L'eau pure soumise à l'action d'une source de rayons N devient-elle même source de rayons N.

— Sur la mesure de la mobilité des ions dans les gaz par une méthode de zéro. Note de M. Eugène Bloch.

— Poids atomique de l'azote : analyse par pesée du protoxyde d'azote. Note de MM. Guye et St-Bogdan.

Le poids atomique de l'azote a été déterminé par pesée en décomposant du protoxyde d'azote au moyen d'une spirale de fer portée à l'incandescence par un courant électrique. La moyenne trouvée dans plusieurs déterminations a été de 14,007.

— Sur la décomposition sous l'action de la chaleur et du vide d'un mélange de carbonate de calcium et d'un carbonate alcalin. Note de M. P. Lebeau.

La décomposition, sous l'action de la chaleur et du vide, de mélanges de carbonate de calcium avec les carbonates de cœsium, de rubidium, de potassium et de sodium, peut être obtenue d'une façon complète à des températures voisines de 1 000°.

— Sur quelques sels cuivreux. Note de M. Joannis.

Divers sels cuivreux peuvent être obtenus en faisant dissoudre un sel d'ammonium dans du gaz ammoniac liquéfié et à faire agir cette dissolution sur du sous-oxyde rouge de cuivre. On a par exemple, A désignant un radical acide

$$2(A.\ AzH^4) + Cu^2O = A^2Cu^2 + 2\ AzH^2 + H^2O.$$

On a pu préparer ainsi le formiate et le benzoate cuivreux.

— Sur un phosphite ferrique basique. Note de M. E. Berger.

Le précipité blanc que l'on obtient en traitant par l'eau une solution d'hydrate ferrique dans l'acide phosphoreux donne après un lavage prolongé de 4 ou 5 heures, jusqu'à ce que l'eau ne soit plus acide, un corps qui desséché présente une composition absolument fixe. C'est un phosphite ferrique basique.

— Sur les alliages de l'aluminium avec le bismuth et le magnésium. Note de M. Hector Pécheux.

On peut obtenir des alliages d'aluminium et de bismuth en fondant de l'aluminium dans lequel on projette le bismuth. La teneur, 70 °/₀ en aluminium paraît être la limite inférieure de ces alliages. Ils sont sonores, cassants, d'un beau blanc d'argent. Ils sont inoxydables à l'air sec ou humide, mais ils sont vivement attaqués par les acides et par la potasse concentrée ou non. Ils décomposent à froid l'eau distillée. L'aluminium et le magnésium peuvent s'allier à partir de la teneur de 65 °/₀ d'aluminium. Leurs propriétés ressemblent beaucoup à celles des alliages de bismuth et d'aluminium. Ils sont comme eux cassants, d'un beau blanc d'argent, inoxydables à l'air à la température ordinaire, très vivement attaqués par les acides et la potasse à froid ou à chaud, et ils décomposent l'eau distillée.

— Composés iodés obtenus avec la métanitraniline. Note de P. Brenans.

En faisant réagir à une température de 80° C. une solution acétique de chlorure d'iode sur la métanitraline on obtient trois composés iodés : la métanitraline monoiodée (1:6:3), la métanitraniline diiodée (1:2:6.3) et une autre dérivé diodé (1 : 2 ; 4 : 3).

— Sur un produit d'altération, spontané de l'éther oxalacétique. Note de M. L. J. Simon.

L'éther oxalacétique subit spontanément une altération qui se manifeste par la coloration violette qu'il prend au contact des agents alcalins ; cette altération peut être rendue immédiate et servir à le caractériser : elle est vraisemblablement due à un dérivé dioxyquinonique.

— Les sels polyacides des rosanilines. Note de M. Jules Schmidlin.

On peut préparer des trichlorhydrates de rosanilines d'une grande stabilité en plaçant dans le vide en présence de la potasse pendant un mois les corps bruns obtenus par A.-W. Hofmann.

— Sur les variations que présente la composition des graines pendant leur maturation. Note de M. G. André.

On peut dire, en principe que la maturation d'une graine est caractérisée entre autres choses, par la

transformation progressive des hydrates de carbone solubles dans l'eau, très abondants chez elle au début, en hydrates de carbone insolubles, saccharifiables par les acides étendus.

— Distribution de quelques substances organiques dans la fleur d'oranger. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

Les pétales renferment la majeure partie de l'huile essentielle de la fleur d'oranger, ils en contiennent également la plus grande proportion centésimale. Pendant la floraison, le poids de l'huile essentielle augmente sensiblement dans une fleur ; sa proportion augmente dans la matière fraîche et surtout dans la matière sèche. Pendant le développement de la fleur, l'huile essentielle s'enrichit en éthers d'alcool terpéniques et en anthranilate de méthyle et en alcool total.

— Sur la zymase et la fermentation alcoolique. Note de M. P. Mazé.

La zymase est certainement très répandue dans les cellules vivantes, au contact de l'air ou à l'abri de l'oxygène, suivant qu'elles sont aérobies ou anaérobies. Mais elle s'accumule de préférence en l'absence d'oxygène, et l'exemple de la levure, à laquelle il faut toujours revenir, lorsqu'on aborde l'étude de la fermentation, en est une preuve frappante.

— Sur le Mitsukurina Owstoni (Jordan). Note de M Léon Vaillant.

Le Mitsukurina Owstoni est un squale des grandes profondeurs dont le Museum a reçu récemment un exemplaire qui mesure 2,50 m.

— Sur une transformation de l'appareil tentaculaire chez certaines espèces de *Madreposa*. Note de M. Armand Krempf.

— Des caractères polytaxiques chez les espèces à l'état sauvage. Note de M. G. Coutagne.

— Des chaînes de force et d'un nouveau modèle magnétique des mitoses cellulaires. Note de M. Hartog.

— Sur la morphologie de la racine des plantes à embryons mutilés. Note de M. Ledoux.

Lorsque la radicule d'un embryon est sectionné, l'organe lésé n'est pas régénéré. Celui-ci est remplacé par des radicelles différents des radicelles témoins par la morphologie et l'anatomie.

— Découverte des gîtes fossilifères dans le Djoua à l'est de Timassânine (Sahara). Note de M. F. Foureau.

— Sur la faune des couches à *Ceratodus* crétacées du Djoua, près Timassânine (Sahara). Note de M. Emile Haug.

— Sur la faune des Lydiennes du grès vosgien. Note de M. C. Noel.

Malgré le nombre encore restreint des matériaux et la difficulté des recherches, il est possible d'affirmer dès maintenant que les galets du grés vosgien renferment des quartzites du silurien et du dévonien et des lydiennes appartenant toutes au silurien supérieur, au moins celles qui sont fossilifères. Il semble même possible de distinguer dans cette lydienne deux zones discernables en Bohème au moyen de graptolithes : zone inférieure avec prédominance des *Diplograptus* et *Climacograptus* avec seulement quelques *Monograptus* (du groupe de *Bekii*, par exemple), la zone supérieure ne renfermant plus que des Monograptus.

Les galets de la zone inférieure existent presque seuls aux environs d'Epinal, dans les monts Faucilles et la haute vallée de la Moselle. Les deux zones sont déjà représentées dans les environs de Bruyères, mais surtout à Raon-l'Etape et dans les alluvions anciennes de la haute Vezouze, le long de la frontière où elles présentent des fossiles d'un état remarquable de conservation.

– De la survivance du type négroïde dans les populations modernes de l'Europe. Note de M. Eugène Pittard.

Dans une série de crânes valaisans (en très grande majorité brachycéphales) de la vallée du Rhône, datant des XIIIe, XIVe siècles au commencement du XIXe siècle ; plusieurs crânes a facies négroïde ont été trouvés, dans deux surtout ces caractères sont nettement accusés. Par leur forme crânienne générale et leur indice céphalique, par leur prognathisme qui est bien réellement maxillaire, par les détails de leur dentition, par leur platyrhinie ces crânes par l'ensemble de leurs caractères sont négroïdes, d'une manière bien marquée. Ils indiquent une survivance due soit à une simple continuité, soit à un atavisme.

— Structure des fibres musculaires du cœur chez les Mollusques. Note de M. Pierre Vigier.

Les fibres du cœur des Lamellibranches représentent un stade imparfait de l'évolution de la substance musculaire, si on les compare aux fibres plus différenciés des Arthropodes et des Vertébrés ; mais elles marquent un perfectionnement considérable de la fibre lisse, évidemment en rapport avec le mode de leur contraction qui est à la fois brusque et rythmique.

Par la disposition de leurs fibrilles en une assise unique à la périphérie, comme par les détails de leur striation, elles se rapprochent des fibres cardiaques embryonnaires des vertèbres inférieures. Le disque mince qui leur fait défaut, est en effet une pièce de perfectionnement, qui n'apparaît que secondairement pendant la différenciation des fibres cardiaques et qui peut même rester imperceptibles chez certains poissons adultes. La présence de disques minces nettement différenciés dans les fibres cardiaques du Poulpe, montre que par ce caractère, comme par tant d'autres, les céphalopodes sont, au point de vue du perfectionnement histologique des organes, sinon au point de vue phylogénétique supérieurs aux Mollusques des autres classes.

— Sur les fibres musculaires du cœur chez la Nasse. Note de M. Mades.

Chez ce gastéropode Psorobranche la fibre musculaire du cœur représente un état inférieur de la différenciation de la fibre musculaire intermédiaire entre la fibre lisse et la fibre à striation simple décrite par M. Vigier chez l'Anodonte et qui est elle-même une forme de transition vers la fibre striée du type composé telle qu'on l'observe chez les Arthropodes et les Vertébrés.

— Effet du chromatisme de l'œil dans la vision des couleurs. Note de M. A Polack.

— Nouvel exemple d'adaptation physique entre un excitant naturel (vibration sonore) et l'organe percepteur central. Note de M. Augustin Charpentier.

— Action des rayons N sur le tronc nerveux isolé. Note de MM. Paul L. Mercanton et Casimir Kadzikowski.

— Recherches sur les effets physiologiques du radium. Note de MM. C. J. Salomonsen et G. Dreyer. Le radium tue plus ou moins rapidement les Amœbiens et les Trypanosomes. Ce métal possède une faculté hémolytique très prononcée variant avec les espèces d'animaux.

— Les combustions intraorganiques sont indépendantes de la proportion d'oxygène contenue dans le sang artériel ; la respiration dans une atmosphère à oxygène fortement raréfié provoque un abaissement considérable du taux de l'oxygène dans le sang artériel, mais ne modifie pas la valeur des échanges respiratoires. Note de M. J. Tissot.

— Recherches sur le sang des Sélaciens. Action toxique du sérum de Torpille (Torpedo Marmarata). Note de M. E. Gley.

— Le sulfure de calcium contre la cuscute et autres parasites nuisibles à l'agriculture Note de M. F. Garrigou.

— M. Augustin Coret demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé par lui le 12 septembre 1893. Ce pli contient une note ayant pour titre :« Projet d'une horloge dont le pendule conique fonctionnerait dans le vide et permettrait de rendre sensible les effets mécaniques provoqués par de très faibles radiations ».

Séance du 20 juin. — Emanations et radiations par M. Berthelot. Voir la remarque faite à la séance du 27 juin.

— Sur la stabilité de l'équilibre. Note de M. Paul Painlevé.

— Sur un nouveau carbure de molybdène MoC. Note de MM. Moissan et Hoffmann.

En chauffant au four électrique un mélange de fonte de molybdène, de charbon et d'aluminium en excès, on obtient un carbure de molybdène de formule MoC très stable qui n'est pas décomposable par l'eau froide ou par la vapeur d'eau à 600°.

— Influence de la discontinuité du travail du muscle sur la dépense d'énergie qu'entraîne la contraction statique appliquée à l'équilibration simple d'une résistance. Note de M. A. Chauveau.

— M. Eugène Tisserand est nommé Membre correspondant pour la Section d'Economie rurale en remplacement de Sir Joseph Gilbert.

— M. Metchnikoff est nommé Membre Correspondant ponr la Section d'Anatomie et de Zoologie en remplacement de M. Kowaleski.

— L'académie désigne le Doyen de la Section de Médecine et Chirurgie pour faire partie de la première section de la Commission technique de la Caisse des recherches scientifiques.

— M. Odier soumet au jugement de l'Académie un mémoire intitulé : « Expérience sur l'appréciation par l'oreille des petites différences de hauteur des sons. Accordages ».

— M. Pierre Hachet-Souplet adresse une note ayant pour titre : « Des erreurs chez les animaux par suite d'associations étroites des sensations ».

— M. Jules Villard adresse une note : « A propos d'une prétendue chlorophylle de la soie ».

— M. Jean Rey demande l'ouverture d'un pli cacheté qu'il a déposé le 23 novembre 1903. Ce pli renferme un Mémoire « sur la combustion parfaite des pétroles ».

— Le Comité des recherches solaires de la National Academy of Sciences (Et. Unis) propose d'établir un plan de coopération internationale entre les Institutions et les personnalités individuelles engagées dans les recherches solaires,

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Un ouvrage de M. Jacques Hadamard ayant pour titre : « Leçons sur la propagation des ondes et les équations de la Thermodynamique.

— Sur la théorie générale des fonctions fondamentales. Note de M. Stekloff.

— Sur la théorie des fonctions sphériques. Note de M. Niels-Nielsen.

— Sur le cas d'exception de M. Picard et les fonctions multiformes. Note de M. Remoundos.

— Sur l'empennage des carènes des ballons dirigeables. Note de M. Ch. Renard.

— Sur les pouvoirs réfringents des corps dissous. Lois approchées. Note de M. Chéneveau.

Le pouvoir réfringent moléculaire d'un corps dissous est le produit $K \times M = K_m$ $K = \frac{\Delta}{C}$; $M =$ poids moléculaire, C la concentration de la solution et Δ la différence de l'indice n de la dissolution et de l'indice n_e de l'eau calculé en tenant compte de la délution ; le pouvoir réfringent équivalent K_e est le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la valence v qui unit les deux ions dans la molécule ionisable $K_e = \frac{\Delta}{C} \times \frac{M}{v}$. Or voici les lois trouvées au sujet du pouvoir réfringent équivalent.

1° La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de bases B et B' avec un même acide est un nombre indépendant de la nature de l'acide.

2° La différence des pouvoirs réfringents équivalents de deux sels de groupes acides A et A' avec une même base est un nombre indépendant de la nature de la base.

3° Le pouvoir réfringent moléculaire K_M ne varie pas proportionnellement au poids moléculaire : le quotient $\frac{K_M}{M}$ diminue quand M augmente. Enfin le quotient du pouvoir réfringent moléculaire par la racine carrée du poids moléculaire est à peu près constant. Cependant cette loi ne paraît pas se vérifier aussi bien que les précédentes.

— Sur le spectre du fluorure de calcium dans l'arc électrique. Note de M. Ch. Fabry.

La lumière de l'arc électrique jaillissant entre charbons creux remplis de fluorure de calcium, de strontium et de baryum produit outre le spectre du métal correspondant, un très brillant spectre de bandes ; on doit donc admettre l'existence de vapeurs de ces fluorures, incomplètement dissociées, à la température de l'arc électrique.

— Etude du transport dans le courant des particules ultramicroscopiques. Note de MM. A. Cotton et H. Mouton.

— Action du champ magnétique sur les rayons N et N_1. Note de M. Jean Becquerel.

L'action des rayons N et N_1 sur le sulfure de calcium ne se produit plus lorsque lefaisceau traverse un champ magnétique, même peu intense (130 environ) dans la direction normale aux lignes de forces. Au contraire, l'action se transmet sans altération apparente parallèlement au champ. Le sulfure de calcium soumis à l'action d'une substance radioactive d'activité très grande, ou d'une activité très faible prend le même aspect que lorsqu'il est soumis aux rayons N.

— Essai d'une méthode photographique pour étudier l'action des rayons N sur la phosphorescence. Note de M. Rothé.

Les rayons N paraissent sinon augmenter l'éclat du sulfure, du moins diminuer la vitesse avec laquelle la phosphorescence décroît.

— Influence de la couleur des sources lumineuses sur leur sensibilité aux rayons N. Note de M. Gutton.

La sensibilité des substances phosphorescentes aux rayons N est très variable avec la couleur. Le sulfure de calcium à phosphorescence violette est le plus sensible ; les sulfures alcalino-terreux et le sulfure de zinc phosphorescents en vert le sont moins ; sur les sulfures alcalino-terreux, et le sulfure de zinc orangés on n'observe aucune action des rayons N.

— Remarque au sujet d'une note de M. P. Villard sur les rayons magnétocathodiques. Note de M. H. Pellat.

— Sur la déviation électrostatique des rayons magnétocathodiques. Note de M. Ch. Fortin.

— Enregistrement continu de l'ionisation gazeuse de la radioactivité par les méthodes de déperdition. Note de M. Charles Nordmann.

— Sur les gaz récemment préparés. Note de M. Eugène Bloch.

Les ions qui donnent leur conductibilité aux gaz récemment préparés ressemblent, par toutes leurs propriétés (mobilité et condensation) à ceux de l'émanation du phosphore et à ceux des gaz de l'électrolyse. Ils forment une catégorie nouvelle qui semble distincte des ions ordinaires.

— Nouvelles recherches sur la cémentation des aciers au carbone et des aciers spéciaux. Note de M. Léon Guillet.

L'azote continu dans la boite de cémentation et qui intervient dans l'utilisation de certains céments en formant un cyanure, ne s'épuise pas ; au contraire, les céments renfermant les sels de potassium ont une vitesse de pénétration non constante. Les éléments dissous dans le fer retardent la cémentation, tandis que ceux qui, d'après de nombreuses recherches, paraissent être à l'état de carbure double avancent la cémentation. Le fer γ dissout bien le carbone à la température ordinaire.

— Sur la production de mélanges isomorphes de chaux et de lithine. Note de M. Lebeau.

Par la dissociation totale de mélanges de carbonate de chaux et de carbonate de lithine on obtient des mélanges isomorphes de ces deux bases qui sont parfaitement cristallisées en octaèdres réguliers.

— Séparation électrolytique du nickel et du zinc. Note de MM. Hollard et Bertiaux.

Le nickel et le zinc à l'état de sulfates sont additionnés successivement de 5 grammes de sulfate de magnésie, de 25 centimètres cubes d'ammoniaque à 22°B, d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que le bain devienne acide, de 12,5 gr. de nitrate d'ammoniaque, enfin de 25 centimètres cubes d'une solution saturée de gaz sulfureux. On fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur de gaz sulfureux ait disparu ; on étend d'eau et on ajoute 25 centimètres cubes d'ammoniaque à 22° Bé. Le liquide étendu à 300 centimètres cubes est traversé par un courant de 1 ampère, à la température de 85° environ. Le nickel se dépose en quelques heures.

— Sur les alliages d'aluminium avec le magnésium et l'antimoine. Note de M. Hector Pécheux.

M. Boudouard a obtenu des alliages d'aluminium et de magnésium, mais ceux qu'il a obtenus contenant 54 à 70 % d'aluminium étaient préparés en tubes, ceux à l'abri de l'air étaient cristallisés. On ne peut par la fusion directe au creuset obtenir un alliage demeurant stable à l'air au-dessous de la teneur 65 % d'aluminium.

Par mélange direct au creuset de terre réfractaire. M. Pécheux a pu obtenir divers alliages d'antimoine et d'aluminium bien définis et répondant aux formules

$$SbAl^{30}\ (D_{23} = 2{,}736)\ ;\ SbAl^{35}\ (D = 2{,}700)\ SbAl^{38}\ (D = 2{,}662)\quad \text{et}\quad SbAl^{40}\ (D = 2{,}598)$$

fondant de 760° à 730°. Ces alliages se dilatent en se solidifiant. La résistance spécifique de l'antimoine est 0,3134. Ces alliages obtenus doivent présenter une grande résistivité ; ils présentent enfin une certaine malléabilité.

— Formation du diméthylisopropylcarbinol dans l'hydruration de l'acétone. Note de M. Denigès.

Dans l'hydrogénation de l'acétone au moyen du sodium on obtient un produit intermédiaire entre l'alcoolisopropylique et la pinacone, c'est le diméthylisopropylcarbinol qui prend naissance par la condensation de deux résidus cétoniques.

$$2\left(\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}\right) + 4H = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} - \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array} - OH + H^2O.$$

— Synthèses dans la série pentaméthylénique : diamyline du pentanediol $(C^5H^{11})\,O\,(CH^2)\,OC^5H^{11}$; dibromopentane et duodopentane 1,5. Note de M. Hamonet.

Quand on fait réagir la bromoamyline méthylénique C^5H^{11} (CH^2) Br sur le dérivé magnésien de la bromoamyline tétraméthylénique BrMg $(CH^2)^4$ OC^5H^{11} il se forme au milieu d'autres produits la diamyline pentaméthylénique. Ce corps est un liquide mobile bouillant à 159-160° dans 20 millimètres de pression et à 276-277° sous la pression de 759 millimètres. Traitée par l'acide bromhydrique gazeux, cette diamyline donne la bromoamyline pentaméthylénique (ébullition 130-131° sous 21 millimètres). En opérant en tube scellé à la température du bain-marie et en solution acétique on obtient du dibropentane liquide à la température ordinaire et bouillant à 111-112° sous 20 millimètres de pression ; on prépare de même le diiodopentane.

— Condensation des phénols et des amines aromatiques avec la benzylidène aniline. Note de M. Charles Mayer.

La condensation de la benzylidène aniline avec l'α-naphtylamine donne un corps en cristaux jaunes fusibles à 223° répondant à la formule $C^{48}H^{34}Az^2$ qui est la tétraphényldinaphtyldihydroparadiazine. Avec l'α naphtol, la benzylidène aniline donne la triphényldéhydronaphtométoxazine en cristaux jaunes fusibles à 280°.

La résorcine dans les mêmes conditions donne un corps blanc qui ne fond pas mais se transforme en un produit rouge brique qui devient vert foncé. Ces composés ne contiennent pas d'azote.

— Sur la présence normale de l'aldéhyde formique dans les produits de la combustion et des fumées. Note de M. A. Trillat.

Des essais faits au laboratoire démontrent que dans toute combustion, même dans celle des hydrocarbures, il peut se former de l'aldéhyde formique.

— Composés additionnels chlorhydriques des sels des rosanilines ; leur dissociation, thermochimie et constitution. Note de M. Jules Schmidlin.

Les sels triamidés des rosanilines qui ont conservé complètement leur caractère colorant peuvent absorber du gaz chlorhydrique et se décolorent par suite de cette absorption. La formation de sels heptachlorhydriques peut s'expliquer par la formule quinonique qui présente un ensemble de quatre doubles liaisons qui se défont facilement et qui exigent exactement quatre molécules d'acide chlorhydrique pour fournir un heptachlorhydrate incolore dérivé de l'hexahydrobenzène que l'on pourrait appeler : *Trichlorhydrate* du tétrachlorocyclohexane rosaniline.

AzH^2Cl … $HClH^2AzC^6H^4 — C — C^6H^4AzH^2HCl$ $+ 4 HCl \rightleftharpoons$ $HAzH^2HCl$ … $HClAzH^2C^6H^4 — C — C^6H^4AzH^2HCl$

Trichlorhydrate de rosaniline

Trichlochydrate de tétrachlorocyclohexane rosaniline

— Recherches sur les colorants azoïques dérivés du 2-2 dinaphtol. Note de M. Emm. Pozzi Escot.

Le ββ-dinaphtol, obtenu par oxydation du β-naphtol, cristallise dans le toluène en feuillets brillants fusibles à 216°. Il se copule facilement avec les diazoïques en donnant lieu à deux sortes de dérivés, suivant que la capulation a lieu avec une ou avec deux molécules de diazoïques. Les dérivés obtenus sont de la formule générale.

Az = Az — OH et Az = Az — OH, Az = Az, OH —

L'existence de dérivés azoïques du ββ-naphtol établit une forte présomption en faveur de la liaison des deux noyaux naphtoliques en 3-3 et non pas en 1-1 comme on l'avait admis jusqu'ici. D'autre part, les colorants azoïques obtenus, quoique teignant la laine en bain acide en nuances plus ou moins rouges n'offrent pas d'intérêt pratique.

— Sur l'existence d'une diastase oxydoréductrice chez les végétaux. Conditions de son action. Note de M. Abelous.

— Sur la place des antipathaires dans la systématique, et la classification des anthozoaires. Note de M. Louis Roule.

— Les Lépidoptères Lisnacolides et leurs Diptères parasites, Bombylides du genre *Systropus*. Adaptation parallèle de l'hôte et du parasite aux mêmes conditions d'existence. Note de M. Kunckel d'Herculaïs.

— Sur les états jeunes de quelques palmiers. Note de M. C. L. Gatin.

— Sur les nappes de recouvrement des environs de Barcelone. Note de MM. Jaime Almera et Jules Bergeron.

— Le terrain houiller dans le nord de l'Afrique. Note de M. Ed. Bureau.

— Les poids moléculaires du glycogène. Note de Mme Z. Gatin-Gruzewska.

Le poids moléculaire donné par Sabanejew est faux, et les points de congélation obtenus par cet auteur ne sont dûs qu'aux impuretés qui accompagnaient la substance.

— Etudes sur l'action de la maltase. Constance du ferment. Influence des produits de la réaction. Note de Mlle Philoche.

— Contribution à l'étude de la formation et de l'élimination de l'urée dans le régime alimentaire humain. Note de MM. H. Labbé et Morchoisne.

— Sur l'action du sang rendu hépatotoxique par injection intrapéritonéales de nucléoprotéides du foie. Note de MM. H. Bierry et André Mayer.

— Sur la maturation progressive des fromages. Note de MM. Lindet et Louis Ammann avec la collaboration de M. Houdet.

— Océanographie de la région des Açores. Note de M. Thoulet.

— La section d'Economie rurale présente la liste suivante de candidats à la place devenue vacante par le décès de M. Duclaux.

En première ligne M. Maquenne. En seconde ligne par ordre alphabétique. E. MM. André, Bertrand (Gabriel), Kunckel d'Herculais, Lindet, Viala.

Séance du 27 juin. — Recherches sur le cyanogène ; solubilités et polymérisation. Note de M. Berthelot.

Lorsque l'on voulut fonder les Comptes rendus de l'Académie des sciences, juillet 1835, Biot s'y opposa énergiquement déclarant que les auteurs au lieu de faire de bons mémoires, inonderaient l'Académie d'une foule de petites notes n'ayant ni queue ni tête dans le but d'avoir toujours leurs noms en vedette. On voit que Biot avait pressenti les Berthelot et les Moissan.

— Recherches sur le cyanogène et sur sa réaction à l'égard du cyanure de potassium. Note de M. Berthelot.

Cette note rentrait dans la précédente, mais la réclame exigeait qu'elle en fût détachée.

— Sur la distribution de l'heure à distance, au moyen de la télégraphie électrique sans fil. Note de M. Bigourran.

— Sur la distillation d'un mélange de deux métaux. Note de MM. Henri Moissan et O'Farrelley.

Les lois qui président au fractionnement de deux liquides par distillation s'appliquent à l'ébullition des métaux à très haute température.

— Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules, leur combinaison avec des radicaux non saturés. Ethers allyliques du bornéol, du menthol, du β-méthylcyclohexanol et du linalool. Note de MM. A. Haller et F. March.

Les éthers oxydes obtenus au moyen du bornéol, du linalool, du menthol et du β-méthylcyclohexanol et de l'allyle, possèdent tous, sauf celui dérivé du linalool, un pouvoir rotatoire plus élevé que celui des alcools actifs mis en expérience. De plus, à part encore l'éther allyllinalylique, dont la réfraction moléculaire est inférieure d'une unité à celle calculée, tous ces éthers oxydes possèdent un pouvoir réfringent moléculaire concordant avec celui que donne le calcul.

Quant au pouvoir rotatoire de ces éthers, pour être en droit de tirer des conclusions sur l'influence que peut exercer sur lui la présence du radical non saturé allylé, il faudrait qu'on pût comparer ce pouvoir rotatoire avec celui des molécules saturées correspondantes, c'est-à-dire les éthers oxydes propyliques. Les nombreuses tentatives faites pour préparer ces éthers sont restées infructueuses.

— Le travail musculaire et sa dépense énergétique dans la contraction dynamique avec raccourcissement graduellement croissant des muscles s'employant au relèvement d'une charge (travail moteur). Note de M. A. Chauveau.

D'après cette note, il y a bénéfice à diviser les grosses charges et à en soulever rapidement chaque fraction, plutôt que de les porter lentement d'un seul coup à la hauteur voulue.

— Perfectionnements apportés au procédé photographique pour enregistrer l'action des rayons N sur une petite étincelle électrique. Note de M. Blondlot.

— Actions des forces magnétique et électrique sur l'émission pesante ; entraînement de cette émission par l'air. Note de M. Blondlot.

Les forces magnétiques dévient l'émission pesante. Un aimant approché d'une colonne formée par cette émission diminue l'éclat de la phosphorescence du sulfure de calcium avivée par une pièce de 5 francs. Si l'on place deux aimants de telle sorte que leurs pôles de nom contraire se regardent, on constate qu'il y a formation de plusieurs colonnes d'émission pesante et ces colonnes sont attirées ou repoussées par un corps électrisé. Un courant d'air, même très faible, dirigé sur l'émission en dévie le cours. Enfin, l'émission pesante agit sur une petite étincelle électrique comme les rayons N, et cette action peut être aisément photographiée.

— M. Armand Gautier présente la deuxième édition de son ouvrage « L'alimentation et le régime chez l'homme sain et chez les malades.

— M. Maquenne est élu Membre de la Section d'Economie rurale en remplacement de M. Duclaux, décédé, par 46 suffrages, contre 4 attribués à M. Viala et 1 à M. Kunckel d'Herculaïs.

— M. Waldeyer est élu Membre correspondant pour la Section d'anatomie et de Zoologie, en remplacement de M. Agassiz, élu associé étranger.

— M. Vidal donne lecture d'un compte rendu signé par le colonel et les officiers du 22e régiment d'infanterie coloniale et d'après lequel, l'effet produit par des canons paragrêles sur des phénomènes orageux a été instantané.

— M. Alfred Brust soumet à l'Académie un « Nouveau barème automatique pour calculs et intérêts ».

— M. Augustin Peret demande l'ouverture d'un pli déposé en août 1894. Ce pli contenait une note « Sur un instrument de mesures électriques pour courants continus et courants alternatifs.

— M. Wallon, Président du Comité de souscription pour le monument élevé à Pasteur, à Paris, place de Breteuil, invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration de ce monument qui aura lieu le samedi 16 juillet à 9 h. 3/4 en présence du Président de la République.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un ouvrage de M. Félix Henneguy, intitulé : « Les Insectes, Morphologie, Reproduction, Embryogénie ».

— Sur certaines classes de surfaces isothermiques. Note de M. L. Raly.

— Sur une classe d'équations aux dérivées partielles du second ordre. Note de M. J. Clairin.

— Remarques sur la propagation des percussions dans les gaz. Note de M. E. Jouguet.

— Sur une nouvelle hélice aérienne. Note de MM. H. Hervé et H. de La Vaulx.

— Cohésion électrique de la vapeur saturée de mercure et de ses mélanges. Note de M. E. Bouty.

La cohésion de la vapeur du mercure est 354, c'est-à-dire seulement les 0,85 de celle de l'air. Eu égard à la densité considérable de la vapeur de mercure, cette cohésion diélectrique est remarquablement petite. C'est un premier rapprochement entre le mercure et l'argon. La cohésion diélectrique de mélanges d'acide carbonique, d'hydrogène et de vapeur de mercure est sensiblement supérieure à celle que l'on calculerait par la règle des moyennes, mais les écarts de même signe que pour les mélanges d'argon, sont incomparablement moins importants dans le cas du mercure. Quand on mélange du mercure et de l'argon le mercure se comporte comme un gaz polyatomique et la cohésion diélectrique est énormément supérieure à celle que l'on calculerait par la règle des moyennes.

— Transport par les courants des particules ultra-microscopiques. Note de MM. A. Cotton et H. Mouton.

— Sur un nouveau procédé de photographie trichrome. Note de M. R.-W. Wood.

— Sur les deux variétés jaune et rouge d'iodure thalleux et la détermination du point normal de leurs transformations réciproques. Note de M. Gernez.

L'iodure thalleux préparé par l'addition d'un iodure soluble et une solution aqueuse d'un sel thalleux est, à la température ordinaire, une poudre jaune qui lavée et séchée se transforme par l'action de la chaleur, en une poudre rouge de même composition et susceptible de reprendre par refroidissement la forme jaune initiale. Ces deux variétés peuvent conserver l'une et l'autre leur individualité propre, aux mêmes températures, dans une étendue considérable de l'échelle thermométrique, depuis la température d'ébullition sous la pression atmosphérique de l'air liquéfié (vers — 192°) jusque vers plus de 200°. La température normale de transformation est voisine de 168° et non 190° comme l'avait indiqué Hebberling.

— Sur le nitrate et le nitrite thalleux. Note de M. Thomas.

La décomposition du nitrate thalleux vers 450° fournit de l'anhydride azoteux et du sesquioxyde bien cristallisé sans formation préalable de nitrite. Le nitrite se décompose lui-même, d'une façon analogue en donnant principalement de l'anhydride azoteux et du protoxyde de thallium. Il semble par suite que la stabilité de ce nitrite soit notablement inférieure à celle du nitrite de potassium. Enfin, et c'est là un point important à noter, le nitrate thalleux peut être en partie volatilisé sans subir de décomposition.

— Synthèse totale du rhodinol, alcool caractéristique de l'essence de roses. Note de MM. Bouveault et Gourmand.

En traitant le rhodinate d'éthyle obtenu au moyen de l'acide géranique de synthèse que l'on transforme en éther éthylique au moyen du bromure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, par un mélange d'alcool absolu et de sodium, on obtient le rhodinol alcool caractéristique de l'essence de roses. Sauf le pouvoir rotatoire dont il est dépourvu, ce produit possède toutes les propriétés du rhodinol extrait de l'essence de roses ou de l'essence de pélargonium.

— Sur deux homologues de la pyrocatéchine. Note de M. Delange.

L'éthylpyrocatéchine et l'isopropylpyrocatéchine ont été obtenues en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'éthylméthylène pyrocatéchine et sur l'isopropylvératrol ou le déhydropseudosafrol. L'éthylpyrocatéchine bout à 157°-160° sous 19 millimètres et cristallise par refroidissement en masses blanches compactes. L'isopropylpyrocatéchine bout de 167 à 169° sous 26 millimètres et à 270°-272° à la pression ordinaire.

— Sur une nouvelle classe d'éthers-oxydes. Note de M. Marcel Descudé.

En étudiant l'action du gaz chlorhydrique sur la solution aqueuse de méthanol et en reprenant par l'alcool le produit de la réaction, M. Coops prétend avoir obtenu un corps répondant à la formule $C^2H^5 — O — CH^2O — CH^2 — O\ C^2H^5$ qu'il nomme éther dioxy-éthylique diméthylique. En réalité, ce corps ne se produit pas dans ces conditions. Pour l'obtenir, on fait réagir l'oxyde de méthyle bichloré sur l'éthylate de sodium. Le composé qui se forme est liquide et bout à 140°. Sa densité à 25° est $D_{\frac{25}{4}} = 0,90781$. C'est l'éther dioxyéthylique diméthylénique. Avec l'alcool méthylique on obtient uniquement l'éther dioxyméthylique diméthylénique qui bout à 106°-108°.

— Sur le méthylarsenic. Note de M. V. Auger.

En chauffant au bain-marie un mélange de méthylarséniate d'hypophosphite de sodium et d'acide sulfurique additionné d'eau on obtient une huile qui, rectifiée dans le vide, bout à 190° sous 15 millimètres ; sa couleur est jaune pâle, son odeur est alliacée et sa densité est élevée. Si au lieu d'acide sulfurique on emploie l'acide chlorhydrique dans la préparation du méthylarsenic, on obtient une poudre brun-noir qui est un polymère.

— Sur quelques acides phosphorés mixtes dérivés de l'acide hypophosphoreux. Note de M. C. Marie.

L'acide hypophosphoreux cristallisable se combine à la fois aux aldéhydes et aux acétones pour donner des acides mixtes acétones aldéhydes qui sont monobasiques forts et semblables par leurs propriétés aux acides dioxyaldéhydiques comme l'acide dioxybenzoylhypophosphoreux.

— Composés additionnels ammoniacaux des rosanilines. Note de M. Jules Schmidlin.

En somme, les sels de rosanilines représentent des molécules non saturées. Les fonctions non saturées qu'elles contiennent, sont chimiquement indifférentes et peuvent être saturées soit par des bases soit par des acides. On est conduit à admettre dans ce cas que l'élément non saturé doit être un élément indifférent qui, en l'espèce, ne peut être que le carbone.

— Etude de la variation des matières minérales pendant la maturation de la graine. Note de M. André.

— Recherches sur l'acidité végétale. Note de MM. Charabot et Alex. Hébert.

L'acidité, due aux acides volatils libres, est constamment maxima dans la feuille. Le mélange des acides organiques est d'autant plus riche en produits à faibles poids moléculaires que l'organe considéré fixe plus énergiquement l'oxygène dans ses tissus.

— Action de la chaleur et de l'acidité sur l'amylase dissoute. Note de M. Petit.

Le pouvoir diastasique d'un malt peut être augmenté en amenant l'acidité de l'infusion au point qui répond à la coagulation par la chaleur, ce qui peut être obtenu le plus souvent par une addition de soude.

— Développements anormaux indépendants du milieu. Note de M. Viguier.

— De l'extraction complète de l'eau et des gaz de la graine à l'état de vie ralentie. Note de M. Paul Becquerel.

— Méthode de résonnance pour la détermination de la fréquence des oscillations nerveuses. Note de M. Augustin Charpentier.

— Sur le chromogène urinaire dû aux injections sous-cutanées de scatol. Note de MM. Ch. Porcher et Ch. Hervieux.

Les colorants trouvés dans l'urine par Nencki, Sieber, Golding Bird, Harley, Giacosa, Otto, dériveraient du scatol formé dans l'intestin, puis résorbé.

— Action des sels des métaux alcalins sur la substance vivante. Note de M. N.-C. Paulesco.

Les doses limites des sels des métaux alcalins, c'est-à-dire les doses minima de ces sels qui, agissant sur une même quantité de levure de bière, produisent le même effet (empêchement de production de CO^2), sont à peu près égales aux poids moléculaires de ces sels divisés par 0,55 (ou multipliés par 9,75). En d'autres termes, ces doses limites sont proportionnelles aux poids moléculaires [1].

— Sur le problème du travail dit *statique* : paradoxes hydrodynamique et électrodynamique. Note de M. Ernest Solvay.

— Sur les lois des travaux dits *statiques* du muscle. Note de M. Henry.

Nous retiendrons de cette note la conclusion suivante : c'est qu'il est imprudent d'échafauder des calculs théoriques sur les données courantes de l'énergétique musculaire.

— Sur l'action toxique des vers intestinaux. Note de MM. L. Jammes et M. Mandoul.

— Observation de la station franco-scandinave de sondages aériens à Hald. Note de M. Teisserenc de Bort.

---

(1) Chose remarquable : 0,55 est l'abaissement du point de congélation des humeurs ou liquide physiologiques (lait, sang, urine, etc.).

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 15 avril 1904.

Communication sur la synthèse du camphre. — M. A. Dubosc parle des travaux qui ont été faits jusqu'à présent, puis d'une synthèse faite par lui en collaboration avec M. O. Piequet. Une discussion générale suit cette communication.

Action du temps sur du tournesol à réaction acide. — M. O. Piequet présente au Comité un livre de Runge datant de 1836 dans lequel se trouve un échantillon de papier tournesol bleu et un échantillon de papier tournesol rouge. Il est très curieux de constater que le tournesol rouge a très bien résisté tandis que le tournesol bleu a complètement disparu.

Réaction de l'acide sulfureux sur du chromate de potasse. — M. O. Piequet fait voir des échantillons par lesquels Runge signalait déjà en 1836, dans ce même livre, cette réaction. M. R. Kœchlin fait observer que dans ce même livre également il est traité de la préparation des sulfoléates.

Appareil électrique à produire de l'ozone. — MM. Houzeau et A. Le Roy présentent, en l'expérimentant, un ozoneur électrique construit par M. Legros à Fécamp et destiné à l'usage médical. M. Le Roy fera une note à ce sujet dont le Comité demande la lecture en séance générale et l'impression au bulletin avec tirage à part de cinquante exemplaires pour les auteurs.

Emploi de l'hydrosulfite pour éviter le dégorgeage pendant les opérations de savonnage et du dégraissage soit foulage. — M. Justin-Mueller entretient le comité du brevet français n° 336113 concernant l'addition d'hydrosulfite : 1° Au bain de soude pour le dégraissage avant le foulage des tissus de laine (nouveautés).

2° Au bain de savon de foulage.

3° Au bain de savonnage des tissus imprimés, à fond blanc. Le but de l'hydrosulfite dans ces opérations est de décolorer les particules de colorant qui se détachent des parties teintes ou imprimées et de les détruire avant qu'elles aient le temps de teinter les parties blanches. Les proportions d'hydrosulfite à ajouter à ces divers bains dépendent de la résistance à l'hydrosulfite des colorants à traiter, elles varient entre 0,5 et 2 litres d'hydrosulfite à 20° Bé. Dans la discussion suivant cette communication il est rappelé que l'emploi de l'hydrosulfite formaldéhyde présenté à la Société industrielle de Mulhouse pour nettoyer les blancs de tissus imprimés en rouge Para en plaquant une solution d'hydrosulfiteformol et en passant ensuite au Mather-Platt a une certaine analogie avec le brevet français n° 336113.

Réponse aux questions de la boîte aux lettres. — M. A. Dubosc indique que les divers emplois des chlorures métalliques se trouvent dans l'ouvrage sur les apprêts de Dépierre.

M. A. Dubosc dit que concernant les soudures autogènes, un travail sur ce sujet de M. Gall a été publié dans nos bulletins à la suite du Congrès des Sociétés industrielles qui s'est tenu à Rouen en 1901.

M. Justin-Mueller signale en réponse de la question : peut-on faire perdre à la laine la faculté de se feutrer sans nuire à son aspect ni à la solidité de la fibre, que les hypochlorites sont employés à cet effet et qu'une laine chlorée perd, si elle l'est suffisamment, la faculté de se feutrer.

CORRESPONDANCE

Cette, le 7 juillet 1904.

Monsieur le Docteur Quesneville, à Paris,

Je vous serais particulièrement obligé de bien vouloir signaler à vos lecteurs, dans l'une de vos prochaines publications, la note suivante que j'ai l'avantage de vous transmettre au sujet de la présence de la lécithine dans les vins.

« J'ai lu, avec le plus grand intérêt la communication insérée dans le *Moniteur* du mois de juillet de M. A. Rosenstiehl et ses judicieuses remarques au sujet de la présence dans les vins de la lécithine constatée par MM. Ortlieb et Weinrich au cours de leurs recherches. A ce propos, il me paraît intéressant d'appeler l'attention des auteurs sur un fait de nature à modifier leurs affirmations, et qui, probablement, a échappé à leur investigation. J'ose espérer qu'ils me sauront gré de leur avoir signalé :

« A l'exclusion des vins de liqueur récoltés à Samos sous le nom de muscats, et qui ne sont en réalité que des moûts *de raisins frais* mûtés à l'alcool sans avoir subi aucun commencement de fermentation, les autres vins de liqueur similaires récoltés dans l'archipel grec — l'île de Thyra par conséquent — sont presque uniquement fabriqués avec des raisins secs.

« Il est d'usage d'atténuer la couleur ambrée de ces sortes de vins en même temps que leur saveur caractéristique originale, de les épurer au noir animal. Le noir auquel on accorde la préférence est celui lavé à l'acide chlorhydrique (noir en pâte) renfermant 80 $^0/_0$ d'eau. La dose varie de 500 grammes à un kilogramme par hectolitre. Ces noirs industriels renferment presque toujours de petites quantités de phosphate de chaux indécomposé, voire même des cyanures. Ce phosphate se dissout dans le vin grâce à son acidité. Dès lors, rien d'étonnant à ce qu'on trouve à l'analyse du phosphate en quantité anormale.

« Il importe donc de différencier le phosphate accidentellement introduit dans le vin de celui préexistant en combinaison organique ou minérale.

« Il eut été préférable pour les auteurs, d'expérimenter leur méthode de recherche de la lécithine sur un véritable vin muscat de Samos, parce que les règlements en vigueur dans cette île s'opposent à l'importation des raisins secs. Ces dispositions ont pour effet de maintenir le bon renom dont jouissent ces vins.

« Un usage qui tend à prévaloir chez les producteurs de vins d'Espagne et d'Algérie et qu'il est bon de signaler, consiste à additionner les vins rouges non plâtrés et riches en extrait sec, d'acide phosphorique sirupeux à la dose de 50 grammes par hectolitre dans le but d'aviver la couleur. L'acide phosphorique est destiné à remplacer avantageusement (?) les acides tartrique et citrique également conseillés pour aviver la couleur...

« En présence de ces faits, il me semble difficile d'évaluer à sa réelle valeur la puissance nutritive d'un vin en se basant sur le dosage de la lécithine, car on peut de bonne foi formuler une appréciation erronée.

« M. Cari-Mantrand ».

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 753 SEPTEMBRE Année 1904

L'INAUGURATION DU MONUMENT PASTEUR ET M. MARCELIN BERTHELOT

L'inauguration du monument de Pasteur, dernière œuvre de Falguière a donné lieu le 16 juillet dernier à une imposante manifestation en l'honneur de l'illustre savant. Le *Moniteur Scientifique* avait reçu une carte pour la tribune de la Presse. Il lui aurait été facile de rendre compte des discours prononcés dans le numéro du mois d'août s'il n'avait intentionnellement remis la publication à celle qui *devait* paraître dans le Compte-rendu de l'Académie des sciences. Celle-ci, en effet, avait été invitée comme bien on pense. Elle avait délégué son président M. Mascart. L'Académie de médecine avait envoyé de son côté M. Chantemesse, et, suivant l'usage, lecture devait être donnée devant les deux Académies des discours prononcés par leurs délégués, et ces discours devaient figurer au procès verbal de chaque Académie. A l'Académie de médecine on ne manqua pas, le secrétaire perpétuel s'appelant Jaccoud, de se conformer à cet usage, et nous lisons ce qui suit dans le *Bulletin de l'Académie de médecine*, n° 29, séance du 19 juillet 1904, p. 134.

« Inauguration du monument Pasteur. — M. Chantemesse lit le discours qu'il a prononcé samedi dernier au nom de l'Académie lors de l'inauguration du monument élevé à Pasteur. »

Suit la publication de ce discours.

Or en nous reportant au Compte-rendu de l'Académie des sciences, n° 3 (18 juillet 1904), consacré à la séance du lundi 18 juillet 1904 et qui paraît le dimanche 24 juillet, on constate que pas une ligne n'est consacrée à l'inauguration du monument Pasteur. Nulle part il n'est fait mention du discours prononcé, au nom de l'Académie des sciences, par son président M. Mascart. En présence de cette double injure faite et à la mémoire de Pasteur et au président de l'Académie des sciences, si nous nous reportons à la dernière page des Comptes-rendus, pour savoir quel est le secrétaire perpétuel qui était de semaine, qui a donné le bon à tirer, supprimant de sa propre autorité tout ce qui lui déplaisait, nous voyons, p. 243, que ce Compte-rendu est signé M. B., id est Marcelin Berthelot. Et ainsi tout s'explique. C'est le coup de pied dont parle le fabuliste.

— Comment Pasteur est mort depuis neuf ans et l'on en parle plus que jamais ! On lui élève un monument en face les Invalides sur l'une des plus belles avenues de Paris ! Eh bien ! on supprimera tous les discours, à commencer par celui du délégué de l'Académie des sciences. —

Et M. Marcelin Berthelot, qui est coutumier du fait, récidive. Nous rappelions en effet dans le *Moniteur Scientifique*, n° de juillet 1903, p. 536, comment M. Marcelin Berthelot avait fait le silence sur la mort d'un des plus illustres Correspondants de l'Académie, A. W. Hofmann, et en donnions la raison. Nous écrivions :

« Et c'est parce que M. Berthelot n'a jamais cité personne que A. W. Hofmann qui nous donna, de leur vivant, les biographies de Chevreul, Dumas, Würtz, pour ne citer que des noms français, se refusa toujours quoique sollicité à écrire celle de M. Berthelot. La haine que ce dernier en conçut fut telle, qu'Hofmann, Correspondant de l'Institut depuis le 11 avril 1859 où il

succéda à Gerhardt, mourut le 5 mai 1892, sans que sa mort fut annoncée par le secrétaire perpétuel, M. Berthelot. Elle ne figura pas aux Comptes-rendus alors que dans le monde entier tous les journaux scientifiques et politiques la firent connaître, en la déplorant.

« Grâce à M. Berthelot, on assista à ce pénible spectacle que le Président, dans la séance publique annuelle du 19 décembre 1892, s'exprima ainsi :

« Parmi nos Correspondants la mort nous a enlevé le marquis de Caligny, bien connu par ses inventions hydrauliques, Gilbert, le savant mathématicien à l'Université de Louvain; Abria, physicien à Bordeaux et Adams, le célèbre directeur de l'observatoire de Cambridge en Angleterre ».

« Nos correspondants MM. de Helmholtz, de Berlin, et van Beneden, de Louvain, ont été élevés dans cette année au rang de nos associés étrangers ».

« Ce fait unique dans les Académies qu'un des Correspondants les plus anciens et les plus illustres disparaissait sans qu'on fit la moindre allusion à sa mort, était dû à M. Berthelot qui se vengeait à sa manière : Hofmann fut remplacé sans que son décès eût été enregistré. »

Aujourd'hui c'est le même coup qu'a refait M. Marcelin Berthelot à l'encontre de Pasteur. N'osant pas le ridiculiser comme Chevreul il préfère ne pas dire un mot de la journée du 16 juillet, et le président de l'Académie des sciences n'a pu encore faire paraître dans les Comptes-rendus le discours très bien écrit et très soigné, digne de lui et de l'Académie, qui se trouvait reproduit le jour même de la cérémonie dans le *Temps*. Cependant lorsqu'il y a quelques années on inaugura la statue de Liebig et celle d'Hofmann avec la même pompe que celle de Pasteur à Paris, les « *Berichte* » reproduisirent, tout au long les discours prononcés, alors qu'aujourd'hui grâce à M. Marcelin Berthelot, nous ne pouvons même pas lire dans les Comptes-rendus de l'Académie des sciences l'éloge de Pasteur par son président. C'est que Pasteur avait démasqué depuis longtemps M. Marcelin Berthelot dans les lignes suivantes que Naudin rappelait dans le *Moniteur Scientifiques* (n° d'avril 1903, p. 247), le montrant en très vilaine posture :

« C'est à notre confrère M. Berthelot, disait Pasteur, que l'on doit la mise au jour de ces notes « diverses écrites de la main de l'illustre physiologiste pendant le mois d'octobre 1877 et retrou-« vées accidentellement dans ses papiers par l'un de ses jeunes préparateurs M. d'Arsonval. . « . . Les vingt dernières lignes sont la condamnation absolue, sans restriction, de mes vues « au sujet de la fermentation en général et de la fermentation alcoolique en particulier.

« J'ai eu la curiosité de voir le manuscrit même de Claude Bernard, M. d'Arsonval a eu l'obli-« geance de m'aider à le collationner avec l'édition qui en a été donnée par la *Revue Scientifique* (1). « J'ai constaté que l'article de la Revue renferme des changements nombreux (2).

« Peut être aurais-je pu prévoir que derrière l'obstacle dressé inopinément contre mes travaux « par la publication d'un manuscrit posthume de Claude Bernard je trouverais notre confrère « M. Berthelot (3) ; mais jamais je ne me serais attendu aux appréciations que je viens de reproduire.

« Par quel artifice de dialectique subtile M. Berthelot peut-il produire des assertions, suivant « moi, aussi contraires à l'évidence ? »

Pasteur ajoutait encore

« . . . . . . Lorsqu'à l'exemple de Claude Bernard, M. Berthelot aura tenté d'appuyer « par l'expérience ses hypothèses aujourd'hui sans valeur parce qu'elles sont toutes gratuites, « s'il découvre un ferment alcoolique soluble j'applaudirai à sa découverte qui sera des plus in-« téressantes et ne me gênera aucunement ; mais s'il arrive à des conclusions contraires aux prin-« cipes que j'ai établis, je l'assure ici que je m'empresserai de faire pour son travail ce que j'ai « fait pour celui de Claude Bernard, c'est-à-dire que je m'efforcerai d'en démontrer les défaillances « et l'impuissance. Jusque là je n'ai pas à me préoccuper de ses vues préconçues qui ne sauraient « atteindre des faits et des conclusions que je crois avoir rigoureusement démontrées.

« Quoique M. Berthelot se défende « d'avoir coutume de caractériser lui-même la méthode et la « logique de ses contradicteurs » qu'il me permette de lui dire que c'est ce qu'il fait ici de la « manière la plus directe. C'est son droit comme c'était le mien vis-à-vis de Bernard et de lui « même ; je ne l'en blâme nullement, mais je dois faire observer qu'il en use dans des termes « qui ne sont pas du tout conformes à la vérité de l'Histoire ; car c'est d'Histoire qu'il s'agit. »

---

(1) *Revue Scientifique*, 20 juillet 1878.
(2) Pasteur en a compté 75 et nous aussi.
(3) Pasteur connaissait à fond le caractère de son « ami et éminent confrère. »

En attendant que l'Académie ait exigé la publication du discours de son président dans les Comptes-rendus, le voici d'après le *Temps* du 17 juillet :

Discours de M. Mascart.

PRÉSIDENT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Monsieur le Président de la République,

Messieurs,

Au milieu des hommages qui s'élèvent vers celui dont les bienfaits se sont répandus sur l'humanité, l'Académie des sciences est fière d'apporter son tribu d'admiration.

C'est à l'Académie des sciences que Pasteur soumit d'abord ses travaux, qu'il voulut demander des juges et qu'il réservait plus tard la primeur de ses découvertes. Pendant quarante ans, nos Comptes-rendus ont renfermé ces notes sobres et substantielles qui constituent l'histoire résumée de toute son œuvre. C'est à l'Académie également qu'il trouva des protecteurs et des amis dévoués, tels que Dumas, de Sénarmont, Balard, Vulpian, Bouley, toujours heureux d'applaudir à ses succès et de le soutenir aux heures de découragement.

Dès ses premières recherches sur les rapports qui existent entre la forme de certains cristaux et les propriétés optiques de leurs dissolutions apparaissait toute la sagacité d'un esprit à la fois hardi et circonspect, portant un soin méticuleux dans les expériences avec le souci d'une exactitude qu'il voulait pousser jusqu'à la rigueur mathématique.

C'est alors que le vénéré J.-B. Biot, si peu prodigue de ses éloges, s'éprit d'un véritable enthousiasme pour la découverte du jeune normalien et lui voua une amitié restée fidèle jusqu'à la mort. Si variées qu'aient été entre les mains de Pasteur les conséquences de la dissymétrie des corps et des agents naturels, c'est un domaine qu'il ne quitta qu'à regret et sur lequel il aimait toujours à revenir.

Il en fut détourné par un accident de sa carrière qui l'amenait à l'étude des fermentations, phénomène incompris jusque-là, où il mit en évidence la fonction nécessaire des petits organismes.

Dès lors, ses idées prirent une direction nouvelle. Le rôle des êtres infiniment petits devint la préoccupation de sa vie, et la suite de sa carrière en fut comme le développement logique.

Il se trouve d'abord en face de la question si grave des générations dites spontanées dont quelques amis autorisés voulaient lui éviter les embûches. On sait avec quelle ingéniosité il poursuivit ce problème ; sans autre préoccupation que celle de la vérité, pour aboutir à la conclusion que dans l'état actuel de la nature, tout être vivant capable de se reproduire provient nécessairement d'un germe, héritant d'une suite de générations antérieures.

Le terrain ainsi raffermi, son imagination toujours en éveil l'entraîne déjà bien au delà des faits constatés et lui permet d'entrevoir la non-spontanéité des maladies contagieuses — par conséquent évitables.

Mais, si cette préoccupation le poursuit, il n'y arrivera qu'à pas mesurés, après avoir semé sa route de découvertes. Toutes les fermentations, le vinaigre, le vin, la bière, la putréfaction, lui révèlent l'action des infiniment petits, tantôt utiles, tantôt nuisibles, les uns vivant à l'air, les autres dans les milieux privés d'oxygène. Le désir du bien public l'animant au même degré que l'amour de la science, il recherche les causes des maladies des liquides fermentés et apporte les lumières de la science dans une série d'industries qui reposaient uniquement sur des pratiques séculaires.

Tous ces travaux étaient en cours, quand son maître J.-B. Dumas lui demanda de les interrompre pour étudier sur place la maladie des vers à soie qui ruinait le midi. Pasteur n'hésite pas à accepter cette lourde mission à laquelle il dut consacrer cinq années d'efforts. Là encore il reconnait l'influence et le développement des petits organismes, indique les moyens de les combattre et fait revivre une industrie perdue.

Vient alors la période plus brillante, mais aussi la plus agitée, où Pasteur aborde les maladies contagieuses et l'hygiène publique.

Déjà la chirurgie, s'inspirant des nouveaux principes, faisait des progrès inespérés en mettant les plaies à l'abri des contages apportés par l'air impur ou par les objets mêmes qui servent à l'opération et aux pansements.

Diverses maladies virulentes et contagieuses sont successivement soumises au contrôle sévère

de sa méthode expérimentale : le charbon, le choléra des poules, le rouget des porcs, qui déciment les troupeaux et ravagent les fermes. Par l'atténuation méthodique de ces mêmes virus morbides ou par leurs produits de sécrétion, Pasteur obtient des séries de vaccins propres à immuniser les animaux. A cette époque, ses communications à l'Académie des sciences sont comme des bulletins de victoires ; ce qu'un de nos confrères appela l'*épopée pastorienne*.

La transmission du charbon à l'homme amenait ainsi Pasteur sur le terrain médical. Depuis plusieurs années, un des fléaux qui font l'effroi de l'humanité, la rage, était en même temps l'objet de ses recherches. Après avoir rendu des animaux réfractaires à la rage et traité avec succès des animaux mordus, il éprouvait une angoisse au moment d'appliquer à l'homme ses méthodes de traitement. « Il me semble, dit-il, que la main me tremblera quand il faudra passer à l'espèce humaine ». Quelle redoutable épreuve en effet ! Hésitant entre ses scrupules de conscience et sa conviction scientifique, il résista longtemps aux sollicitations qui ne cessaient de l'assaillir, n'osant pas céder à la confiance que lui même inspirait.

Il fallut l'arrivée d'un enfant d'Alsace, portant quatorze blessures de chien reconnu enragé et conduit par sa mère éplorée ; il fallut encore les conseils de Vulpian pour vaincre son anxiété. Le jeune Neister fut inoculé et eut la vie sauve. Le laboratoire de l'Ecole normale devint ensuite comme un lieu de pèlerinage où les malheureux affluaient de toutes les parties du monde pour chercher le salut contre le mal terrible dont ils étaient menacés.

Le succès ne vint pas sans luttes ardentes contre les idées préconçues et les traditions médicales surannées.

Pasteur supportait mal ce genre d'objections et, si sa polémique était parfois vive, les personnes dans sa pensée disparaissaient devant l'intérêt supérieur de la vérité.

Plus heureux que tant d'autres, il eut du moins la satisfaction d'assister au triomphe final de ses doctrines et de ses découvertes.

L'œuvre de Pasteur s'est épanouie dans toutes les directions et dans tous les pays civilisés. A l'Institut qui porte son nom, elle fut continuée par son fidèle collaborateur, Duclaux, frappé comme son maître et terminant trop tôt une noble existence ; elle est représentée ici par une pléiade de disciples qui entourent un chef plein de jeunesse, notre confrère le docteur Roux ; elle rayonne sur le monde entier.

C'est dans le rôle de la science que Pasteur voyait la grandeur des nations. Après nos désastres, il faisait appel à la science pour le relèvement du pays et il se réjouissait que l'éclat de ses travaux fût un honneur pour la France.

« Si la science n'a pas de patrie, disait-il dans une réunion internationale sur le sol étranger, l'homme de science doit avoir la préoccupation de tout ce qui peut faire la gloire de sa patrie. Dans tout grand savant, vous trouverez toujours un grand patriote. »

C'est ce sentiment élevé qui a inspiré les souscripteurs de toute origine pour demander à un grand artiste d'élever ce monument symbole de paix, d'humanité et de gloire nationale.

Tel est le discours que M. Marcelin Berthelot, secrétaire perpétuel, n'a pas laissé paraître dans les Comptes-rendus [1] de l'Académie des sciences. Remarquons que Pasteur avait autrefois donné sa démission de secrétaire perpétuel afin d'avoir tout son temps pour se consacrer à ses recherches. Grâce à cette démission, et sans que Pasteur s'y opposât, M. Marcelin Berthelot put se glisser au secrétariat. Aujourd'hui il en profite pour supprimer la publication de l'éloge mérité de son illustre prédécesseur. *Ab uno disce omnes.*

---

(1) On ne le trouve ni dans le Compte-rendu du 18 juillet, comme nous l'avons fait remarquer, ni dans ceux des 25 juillet, 1er août, 8 août, 16 août, 22 août ; M. Marcelin Berthelot est arrivé à ses fins avec Pasteur. Déjà il se frottait les mains, personne n'ayant relevé le fait. Avis aux familles des autres académiciens qui viendraient à disparaître. Celle d'E. Grimaux put se déclarer satisfaite que le décès de celui-ci eût été annoncé en deux lignes ; A. W. Hofmann n'en avait pas eu tant.

LA THÉORIE DE LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE

Par **M. Max Roloff** (1).

Les praticiens réclament souvent des explications sur la dissociation électrolytique et sur les bases de la théorie des ions. Il m'a donc semblé indiqué de publier les notes que j'avais rassemblées pour des conférences que j'ai données devant les sociétés chimiques de Saxe et Anhalt et de Stassfurt. Les manuels de chimie physique et d'électrochimie ne présentent, il est vrai, pas de lacune à cet égard, mais la matière traitée est si étendue que beaucoup de gens sont arrêtés par le travail qu'elle comporte.

Le travail qu'on va lire n'est donc pas, en premier lieu, destiné à mettre scientifiquement en lumière de nouveaux faits, non plus qu'à exposer d'une façon absolument complète toutes nos connaissances actuelles. Il ne servira qu'à relater les bases de la théorie et montrer ses applications aux procédés actuellement à l'ordre du jour.

C'est Arrhénius, en 1887, qui a fondé, ou mieux, exactement formulé la théorie de la dissociation électrolytique. Il a rencontré beaucoup d'opposition et les termes dans lesquels Ostwald (2) la caractérise sont malheureusement encore de saison : « La supposition que des composés tels que l'acide chlorhydrique, le chlorure de potassium, la potasse, dans lesquels on était accoutumé à considérer les éléments comme étroitement liés, se dédoublaient en solution rencontra d'abord beaucoup de contradicteurs, surtout parmi les gens qui avaient le moins compris la théorie qu'ils combattaient. Cette théorie a en effet en soi quelque chose d'opposé au « sentiment chimique ». Naturellement personne n'est disposé à rompre brusquement avec les anciennes conceptions pour admettre une hypothèse insoutenable de prime abord. Mais on est en droit d'attendre des chercheurs sérieux qu'ils ne se laissent pas abuser par des arguments d'autorité, mais qu'ils examinent objectivement les hypothèses émises. Ce n'est pas sur des idées plus ou moins vagues et superficielles qu'ils doivent baser leur opinion, mais sur des faits d'expérience.

Dans la première et dans la seconde partie de ce travail, je montrerai que la théorie de la dissociation n'est pas issue de la fantaisie d'un savant mais qu'elle est la conséquence logique d'un demi-siècle de recherches.

Je montrerai ensuite comment cette théorie développée et étendue a permis de préciser et de réunir des résultats obtenus par divers expérimentateurs et restés jusqu'ici sans lien.

Dans la cinquième partie de ce mémoire j'aborderai les applications de la théorie des ions à divers problèmes de la chimie et je prouverai l'incontestable supériorité des nouvelles hypothèses sur l'ancienne manière de voir.

I. — Eléments de la théorie de la dissociation. Les phénomènes de conductibilité des électrolytes.

Le fait, observé par Davy (3) et d'autres avant lui (4), que les liquides conducteurs (solutions et sels fondus) sont décomposés par le courant, devait faire naître la conception d'une relation entre les affinités chimiques et les forces électriques. Lorsqu'une molécule de KCl, par exemple, est décomposée par le courant, K est attiré par l'une des électrodes chargées électrostatiquement, Cl par l'autre électrode. Dans la molécule elle-même, on peut concevoir que l'affinité unissant les deux atomes n'est pas autre chose que l'attraction électrostatique des deux corpuscules. On pourra considérer le potassium, attiré au pôle négatif, comme chargé positivement et le chlore attiré au pôle positif comme chargé négativement.

Mais alors comment se peut-il qu'on admette une charge électrostatique des éléments lorsqu'ils sont combinés alors qu'on ne constate aucune charge dans ces mêmes éléments pris comme tels? Davy (*Element. of Chem. Phil*,, 1812) surmonta cette difficulté en admettant que les atomes se chargent par contact, comme le baton de cire et le drap sur lequel on le frotte. Mais alors l'affinité chimique et ses manifestations extérieures (tonalité thermique, phénomènes lumineux, etc.), naitraient de rien.

Berzélius (*Gilb. Ann.*, XXVII, 270, **1807**) pensa n'avoir pas à s'inquiéter de l'origine de la charge électrostatique. Il expliquait le nul effet de l'électricité chez les éléments pris comme tels en admettant que les atomes sont chargés de deux quantités d'électricité égales et de signes contraires fixées en deux pôles. Cela présentait l'avantage d'expliquer le fait que des éléments puissent être tantôt négatifs, tantôt positifs, que, par exemple, l'azote et l'oxygène, tous deux dits électro-négatifs, puissent former le groupe AzO^3. En réalité il fallait toujours qu'il en résultât un excès de charge négative pour expliquer la décomposition par le courant. On en revient donc à l'hypothèse de Davy puisqu'une des deux charges de l'atome doit toujours être un peu plus forte que l'autre.

C'est le fait que le courant galvanique décompose les sels en deux groupements, un oxyde et un anhydride, qui migrent aux électrodes, s'y déchargent et forment avec deux molécules d'eau la base et l'acide libre, qui amena Berzélius à la théorie dualistique. Celle-ci eut un succès incontesté jusqu'à ce que les travaux de Liebig (*Liebig's Ann.*, XXVI, 113, **1838**) en eussent montré l'inexactitude. Une con-

(1) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 525.
(2) *Lehrb. d. allg. Chemie*, 2e édit., tome II, 1, 543.
(3) *Gilb. Ann.*, VI, 114, XXVIII, 1 et 161 (**1808**).
(4) Nicholson et Carlisle. — *Nichols. Journ. of nat. phil.*, IV, 179 (**1809**).

séquence de l'hypothèse de Berzélius a été que l'on pouvait considérer les halogènes comme des combinaisons oxygénées : dans l'électrolyse de NaCl il se forme la base NaOH à la cathode et l'acide HCl à l'anode. L'acide chlorhydrique pouvait donc être le résultat de la combinaison d'un anhydride oxygène avec une molécule d'eau et, par conséquent, le chlore être un composé oxygéné. Ce ne fut que grâce aux travaux de Daniell que la lumière se fit sur ce point. Il montra (*Phil. Trans.*, **1839**, I, 97, **1840**, I, 109. *Pogg. Ann. Erg.*, 565, 1742), en étudiant la loi de Faraday, que le sulfate de soude n'était pas décomposé par le courant en Na^2O et SO^3 mais bien en Na^2 et SO^4 et que la formation de soude à la cathode était due à une réaction secondaire.

D'autres savants ont aussi cherché à donner la clé de ces difficultés. Ampère (*Jour. phys.*, XCIII, 450, **1821**) attribuait à l'atome libre une charge électrique propre, dont l'action était compensée par une charge superficielle créée par influence par la première. Si deux atomes se combinent chimiquement, les charges superficielles se neutralisent avec dégagement de chaleur tandis que la charge propre du noyau demeure intacte. Fechner (*Pogg. Ann.*, XLIV, 39, **1838**), de la Rive (*Traité d'électricité*, II, 814, **1856**) et d'autres ont fait des hypothèses analogues. Nous ne les développerons pas ici, car on a facilement montré qu'elles étaient insoutenables et elles n'ont pas fait avancer d'un pas la question de l'origine de la charge électrique.

Les hypothèses de Davy et de Berzélius présentaient un autre point faible : Les expériences montraient que les produits séparés aux électrodes étaient en proportions équivalentes, même si les récipients étaient séparés. On ne pouvait donc admettre que les composants d'une même molécule devinssent libres en même temps. Comment expliquer alors l'influence respective des deux phénomènes. Davy lui-même et d'autres, Riffault et Champré (*Ann. Chim. phys.*, LIX, 83, **1807**). De la Rive (*Ann. Chim. phys.*, (2), XXVIII, 190, **1825**) croyaient que la décomposition se fait dans le voisinage immédiat des électrodes; ils admettaient la conductibilité métallique des solutions ou laissaient dans l'ombre ce côté de la question.

Grotthus (*Ann. Chim. phys.*, LVIII, 64, **1806**, LXIII, 20, **1807**) a donné un essai remarquable de solution de la question. D'après lui, les molécules sont formées de deux groupements chargés d'électricités de signes contraires. Lorsque les électrodes se chargent, les molécules s'orientent de façon à former une chaîne où tous les pôles + sont dirigés vers la cathode et tous les pôles — vers l'anode. Celle-ci enlève à la molécule qui en est immédiatement voisine son groupement négatif. Le résidu positif se combine au groupe négatif de la molécule suivante et ainsi de suite juqu'à la molécule la plus voisine de la cathode qui en décharge le groupe positif résiduel. Les molécules nouvelles ainsi formées effectuent une demi-rotation et le processus recommence. Mais, avec cette théorie, on ne comprend pas bien pourquoi, dans une solution très diluée d'acide chlorhydrique, par exemple, les seules molécules HCl et non pas aussi les molécules H^2O, prennent part à cette « grande chaîne » La théorie est faible aussi en ce qui concerne le contact de deux électrolytes. Elle n'en souleva pas moins, à l'époque de son apparition, une attention extrême.

Cette hypothèse renfermait déjà la notion du transport simultané de l'électricité et des ions, notion que Faraday (*Experim. Research. in Elec. Ser.*, III, 377, VII, 783, **1833**, *Pogg. Ann.*, **32**, 435, **1834**) le premier a donné explicitement : Les recherches de ce savant on prouvé en effet : 1° que la quantité d'électrolyte décomposée est toujours proportionnelle à la quantité de courant qui le traverse; 2° que la décomposition de divers électrolytes placés dans un même circuit s'effectue en proportion de leurs équivalents chimiques. Faraday lui-même avait des doutes sur l'exactitude des mesures qui l'avaient conduit à cette dernière proposition. Il n'excluait pas complètement une conductibilité métallique secondaire de la solution. Mais Buff (*Ann. Chem. Pharm.*, LXXXV, 1, **1853**) et Soret (*Ann. Chim. Phys.* (3), XLII, 257, **1854**) confirmèrent absolument la loi de Faraday. Les conséquences de cette loi sont très importantes pour la théorie de l'électrolyse. On en déduit en effet : 1° que les ions sont liés à une charge électrique ; 2° que les charges des divers ions sont proportionnelles à leur équivalence chimique. Un ion zinc par exemple, a une charge exactement double de celle d'un ion potassium. Tous les ions univalents ont même charge.

On peut, du reste, montrer expérimentalement la migration des ions avec le courant (1). On verse une solution pourpre de permanganate de potassium dans un tube en **U** (concentration = 0,510 gr. par litre, on augmente la densité de la solution en l'additionnant d'acide borique). On verse ensuite avec précaution dans les deux tranches une solution d'azotate de potassium (conc. = 0,303 gr. par litre) et l'on y fait plonger les électrodes. La coloration de la solution de $KMnO^4$ est due aux ions MnO^4. Lorsqu'on fait passer le courant, ceux-ci migrent vers l'anode et les ions K vers la cathode ; la limite de coloration rouge se déplace donc de la cathode à l'anode. La vitesse de ce déplacement est de 0,0006 cm. par seconde pour 1 volt de chûte de potentiel par centimètre de distance des électrodes. Si l'on intervertit ensuite les pôles, la coloration tend à revenir à sa place première et la dépasse si l'on prolonge suffisamment l'expérience.

Malgré les services rendus par Faraday à l'étude des phénomènes électrolytiques, on ne peut dire qu'il ait éclairci les difficultés que nous avons signalées plus haut. Voici en effet comment il concevait le mécanisme de la décomposition par le courant : « Le courant modifie l'affinité chimique de telle façon que son action devient, dans un sens, plus grande que dans l'autre. Les particules sont ainsi forcées de se mouvoir dans deux directions contraires par une suite ininterrompue de décompositions et de recombinaisons successives ».

Grove (*Phil. Mag.*, XXVII, 348, **1845**) est le premier qui ait insisté sur le fait que ce mode d'action était impossible. Il avait construit une pile à gaz consistant en deux électrodes de platine plongeant l'une dans de l'oxygène, l'autre dans de l'hydrogène et réunies par de l'acide sulfurique. Il observa que cet élément fournissait un courant galvanique en même temps que les deux gaz disparaissaient en

(1) Lodge, *Zeits. phys. Ch.*, XI, 220. — Noyes et Blanchard, *ibid.*, XXXVI, 1. — Nernst, *Zeits. f. Elek*, III, 308.

quantités équivalentes pour former de l'eau. Avec cet élément il pouvait décomposer l'eau. La combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène fournissait donc la force nécessaire pour décomposer une quantité équivalente d'eau.

Partant du même point de vue, Clausius (*Pogg. Ann.*, CI, 338, **1857**) a attaqué d'une façon beaucoup plus précise l'hypothèse de Davy et Grotthus. Pour décomposer une molécule il faut une certaine force et cette force est la même pour toutes les molécules de même espèce. Le processus est dès lors le suivant. Tant que la force agissant dans le circuit n'a pas atteint une certaine intensité, il ne se produit aucune décomposition. Mais dès que cette intensité est atteinte, beaucoup de molécules sont décomposées simultanément puisqu'elles sont toutes soumises à la même force et que leurs positions réciproques sont très peu différentes. On peut donc dire : tant que la force agissant dans un conducteur est inférieure à une limite donnée, elle ne crée aucun courant ; dès qu'elle dépasse cette limite il se produit immédiatement un courant intense. Mais cette conclusion est en contradiction formelle avec l'expérience. La moindre force provoque un courant dont l'intensité varie suivant la loi de Ohm.

Par conséquent on doit rejeter l'hypothèse d'après laquelle les particules d'un électrolyte sont combinées en molécules analogues à celle du solide et orientées dans une direction déterminée.

Clausius a donc exprimé clairement la pensée de la dissociation électrolytique des molécules et l'on doit le considérer comme un des fondateurs de la théorie moderne des ions. Il pensait que les molécules sont en décomposition et recombinaison constantes, c'est-à-dire dans un équilibre cinétique de décomposition et qu'une partie d'entre elles est prête à obéir à la moindre attraction des électrodes, sans qu'il soit nécessaire que le courant décompose au préalable une molécule. Clausius n'a pas essayé de déterminer quelle est la fraction dissociée.

N'omettons pas de signaler qu'Helmholtz (*Wied. Ann.*, XI, 737, **1880**) a aussi étudié la décomposition des électrolytes par les courants très faibles et qu'il confirme les conclusions de Clausius. Il dit : « Comme les plus faibles forces attractives créent aussitôt un équilibre complet de l'électricité au sein de l'électrolyte il faut admettre que le libre mouvement des ions positifs ou négatifs n'est gèné par aucune autre force que les forces d'attraction et de choc électriques ». Dès que l'attraction des électrodes cesse de se produire sur les ions, ils repassent, « sans qu'il faille faire intervenir une production quelconque de travail », à l'état moléculaire.

Quelques années avant Clausius, Williamson (*Lieb. Ann.*, LXXVII, 37, **1851**) pour expliquer le processus de formation des éthers, avait émis l'hypothèse que, dans une solution d'acide chlorhydrique, par exemple, chaque atome d'hydrogène n'est pas dans une position fixe par rapport à chaque atome de chlore, mais qu'il peut changer de place continuellement avec les autres atomes d'hydrogène. Les vues de Williamson ne semblent pas avoir fait beaucoup d'adeptes ; il tablait trop tôt sur les bases de la loi des masses aujourd'hui universellement reconnue. Mais Clausius connaissait ce travail et il l'a signalé. Il montre aussi la différence entre sa théorie et celle de Williamson. Alors que ce dernier admet une décomposition et une reformation continue de toutes les molécules, Clausius admet qu'une fraction des molécules se trouve en décomposition. La grandeur de cette fraction dépend de la nature du solvant et de la température.

C'est à cette même époque que Hittorf (*Pogg. Ann.*, LXXXIX, 117, 177, XCVIII, 1, CIII, 1, CVI, 337, 513, **1853-1859**) effectuait ses recherches sur les phénomènes de transport, c'est-à-dire sur les variations de concentration que le passage du courant fait naître dans les électrolytes par suite de la différence de vitesse de migration des ions. Il fut conduit à des résultats analogues à ceux de Clausius et se rallia à ses conclusions. « On ne peut combattre la conclusion qu'il tire de ces prémisses. La loi de Faraday, vraie pour les courants les plus faibles, est en contradiction avec le mode de représentation adopté par les chimistes actuels pour les corps liquides. Les ions d'un électrolyte ne peuvent être liés en molécules et celles-ci ne peuvent être orientées dans un ordre régulier et déterminé.

Tandis que Clausius avait admis, pour tous les électrolytes, la possibilité que le courant fournisse le travail nécessaire à détruire l'affinité chimique, Hittorf a combattu comme il suit cette manière de voir. « Ce ne sont nullement les électrolytes dont les ions présentent les uns pour les autres le moins d'affinité chimique qui conduisent le mieux le courant..... Les sels de potassium et de sodium tels que NaCl, KCl, K^2SO^4, Na^2SO^4, $KAzO^3$, $NaAzO^3$, sont parmi les plus conducteurs, tandis que les composés mercuriels ($HgCl^2$, HgI^2, $HgBr^2$, HgC^2Az^2) n'ont pas, en solution, une résistance beaucoup plus faible que l'eau pure. Or les chimistes considèrent le chlorure de potassium comme formé avec une grande dépense d'affinité, tandis que le chlorure mercurique est beaucoup moins stable.

On peut montrer ce fait d'une façon expérimentale très nette (1). On munit deux cylindres étroits en verre, chacun de deux électrodes, l'une placée au fond, l'autre, mobile, dans le sens vertical. On place en parallèle, les deux cylindres dans un même circuit et l'on intercalle dans chaque branche une lampe à incandescence de faible résistance. On remplit l'un des cylindres avec une solution N/10 KCl, l'autre avec une solution N/10 $HgCl^2$. En élevant progressivement la force électromotrice du circuit on voit la lampe placée dans la branche KCl s'allumer bien avant l'autre, lorsque les deux électrodes verticales sont à la même hauteur dans les deux cylindres. Pour allumer la lampe de la branche $HgCl^2$ il faut diminuer notablement la distance des électrodes placées dans la solution de ce sel. Dans des conditions identiques la résistance d'une solution de $HgCl^2$ est à la résistance d'une solution de KCl comme 11,19 : 0,147 (2).

Magnus (*Pogg. Ann.*), CII, 1, **1857**) avait prétendu que, dans un mélange de solutions de KCl et de

---

(1) Noyer et Blanchard. — *J. Ann. Chem. Soc*, XXII, 726.

(2) Conductibilité de KCl = 11,19, d'après Kohlrausch, *Wied. Ann.*, L, 385. Conductibilité de $HgCl^2$ = 0,147 d'après Grotrian, *Wied. Ann.*, XXVI, 161.

KI, ce n'était que KI, chimiquement moins stable, qui conduisait le courant. Hittorf (*Pogg. Ann.*, CIII, 1, **1858**) montra expérimentalement que le courant se partageait à peu près également entre les deux sels. Il donna ainsi la preuve qu'il ne pouvait être question d'une décomposition de molécules par le courant, mais que les ions devaient se former par libre dissociation.

Hittorf et Clausius avaient prévu qu'on déduirait d'importants résultats en effectuant de nombreuses mesures de conductibilités. Mais on ne pouvait effectuer ces mesures avec précision jusqu'au moment ou Kohlrausch (*Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 280, **1869**; *Wied. Ann.*, XI, 653, **1880**, XLIX, 225, **1893**), créa une méthode appropriée par l'emploi du téléphone et des courants alternatifs dans le schéma du pont de Wheatstone. Kohlrausch déduisit de ses mesures la loi de l'indépendance de la migration des ions. Il remarqua qu'à concentrations égales les différences de conductibilités de sels analogues étaient constantes ; qu'on avait, par exemple :

$$KAzO^3 - KCl = NaAzO^3 - NaCl$$
$$KCl - NaCl = KBr - NaBr.$$

Bien qu'on ne put isoler les ions eux-mêmes, il n'en résultait pas moins que la conductibilité d'un sel est toujours une somme de deux constantes propres aux ions en tous les cas et qui ne sont pas modifiées par la nature du second composant de la molécule. Kohlrausch en déduisit que les ions sont en mouvement libre et ne sont pas combinés en molécules.

On déduit aussi, de ces phénomènes de conductibilité, une nouvelle objection à l'ancienne hypothèse de Davy et Grotthus. C'est Arrhénius (*Zeits. phys. Chem.*, I, 631, **1887**) qui l'a fait ressortir avec le plus de netteté. D'après la manière de voir de Grotthus, l'échange progressif des ions entre les molécules devait se produire d'autant plus facilement que les molécules de l'électrolyte étaient plus voisines et, par conséquent, que la solution était plus concentrée. Or l'expérience montre que la conductibilité d'une solution $\frac{N}{1\,000}$ n'est pas inférieure au millième de celle d'une solution normale, mais, sans exception, supérieure à cette limite. Ceci est en parfaite concordance avec la théorie de la dissociation comme nous le verrons plus loin.

Les faits que nous avons considérés jusqu'ici montrent donc que l'ancienne hypothèse de la décomposition des molécules par le courant se heurte à des difficultés et à des contradictions avec l'expérience. Ces faits nous conduisent à admettre comme nécessaire l'hypothèse de la dissociation d'après laquelle, dans une solution électrolytique, les molécules sont en partie décomposées en ions. Chose surprenante cette décomposition est d'autant plus intense que l'affinité des composants l'un pour l'autre est plus grande.

« Il est grand temps de faire disparaître des manuels de chimie et de physique, les erreurs qu'a propagées l'autorité de Berzélius..... La chimie de l'avenir ne reviendra jamais à la théorie électro-chimique de Berzélius ou à une théorie analogue. Elle tiendra compte, au contraire, des faits de l'électrolyse et de leurs importantes conséquences. »

Ainsi s'exprimait Hittorf, déjà en l'année 1878.

II. — Eléments de la théorie de la dissociation. Les pressions osmotiques, tensions de vapeur, points d'ébullition et de congélation anormaux.

Dans le second groupe de phénomènes qui ont conduit à la théorie de la dissociation, il faut citer en première ligne les pressions osmotiques anormales. Pour bien insister sur les preuves fournies par ces cas exceptionnels, il nous faut esquisser brièvement la théorie de la pression osmotique.

Quand on place une couche d'eau sur une solution d'iode dans du sulfure de carbone, une partie de l'iode passe peu à peu dans l'eau. Cette diffusion provient du fait que les molécules d'iode, dans leurs mouvements rapides au sein du sulfure de carbone, arrivent à la limite de séparation de ce corps et de l'eau, la traversent et continuent leur chemin dans ce dernier liquide. De même les molécules d'iode, alors dissoutes dans l'eau, retournent, par le même processus, dans le sulfure de carbone. Au bout d'un temps très long — que l'on peut réduire beaucoup en agitant le mélange — il se produit un équilibre cinétique de répartition de l'iode. Cet équilibre est caractérisé par le fait qu'il passe autant de molécules d'iode du sulfure de carbone dans l'eau qu'il en passe de l'eau dans le sulfure de carbone. Les concentrations, dans l'eau et dans le sulfure de carbone, ne sont pas égales, la seconde est notablement plus forte.

Si, une fois l'équilibre établi, on ajoute dans le système une nouvelle quantité d'iode, celle-ci se partagera de même et dans le même rapport entre l'eau et le sulfure, car ce rapport ne dépend que du pouvoir dissolvant des deux liquides et non du nombre absolu des molécules d'iode.

Nous pouvons donc poser en principe que le rapport des concentrations de l'iode dans l'eau et le sulfure de carbone en contact est indépendant de la concentration elle-même.

Ce rapport reste constant, à température constante, quand on augmente les concentrations respectives jusqu'à saturation. Le facteur de répartition n'est autre chose que le rapport des solubilités maxima dans chaque liquide.

Pour qu'on puisse déduire le facteur de répartition il faut que les deux liquides ne soient pas miscibles et qu'ils présentent une limite nette de séparation. Si ce n'est pas le cas on peut employer un troisième liquide, étudier par exemple le système sulfure de carbone — eau — benzène [1]. L'iode dissous dans le sulfure de carbone passe dans l'eau puis dans le benzène et la couche intermédiaire n'influe nullement sur le facteur de répartition entre CS^2 et C^6H^6, comme on peut s'en rendre facilement compte en étudiant le cas de la saturation des trois liquides.

(1) L'Hermite a utilisé le système $CHCl^3 - H^2O - (C^2H^5)^2O$, *Ann. Chim. Phys.* (3) XLIII, 420, **1854**, et Crum Brown le système sol. de $Ca(AzO^3)^2 - C^6H^5OH - H^2O$. *Proc. Roy. Soc. Edinb*, XXII, 439.

Le cas le plus simple est celui ou les deux zones sont séparées par une paroi qui est imperméable aux deux liquides. C'est le cas ou l'on a de l'air de deux côtés d'une lamelle aqueuse (bulles de savon). On peut ainsi faire l'intéressante expérience suivante. On place de l'eau de savon au fond d'un récipient et on y produit des bulles de savon par insufflation d'air. On dirige alors dans le vase, au-dessus des bulles un courant d'acide carbonique, de façon à charger l'air de ce gaz. On remarque alors que les bulles augmentent de volume. C'est que de l'acide carbonique diffuse à travers la paroi aqueuse et vient s'ajouter à l'air déjà enfermé. En effet, l'acide carbonique est moins dilué à l'extérieur qu'à l'intérieur des bulles et il tend à se répartir également dans les deux masses gazeuses, le facteur de répartition étant, dans ce cas, évidemment égal à 1 : 1.

La lamelle aqueuse n'a pas d'influence sur ce facteur. Elle agit seulement comme paroi « semi-perméable », laissant passer l'acide carbonique et non l'air. Cette semi-perméabilité provient du fait que l'acide carbonique se dissout facilement dans l'eau et l'air presque pas [1]. Tout le phénomène de cette « osmose » se réduit donc à une double application du facteur de répartition dans les deux systèmes : air extérieur — eau et eau — air intérieur. Personne ne peut prétendre que la semi-perméabilité provienne du volume des pores de la bulle de savon, les molécules d'acide carbonique ayant un volume à peu près double (environ 27) du volume des molécules d'air (environ 14).

On connait actuellement un grand nombre de ces parois semi-perméables. Les lames de platine, ou mieux de palladium sont traversées par l'hydrogène beaucoup plus vite que par les autres gaz [2]. Dans ce cas c'est aussi la solubilité de l'hydrogène dans ces métaux qui entre en jeu [3] et surtout la solubilité des molécules dissociées en atomes [4]. Les membranes animales laissent passer l'eau mais non l'alcool éthylique (Parrot, Magnus, Liebig, Jolly, etc.). Les membranes de caoutchouc laissent passer l'éther et non l'alcool méthylique, les membranes animales ont la propriété inverse [5]. On a aussi imbibé des membranes avec des couches semi-perméables de composés ne présentant pas la résistance mécanique suffisante. Nernst (*Zeits. phys. Chem.*, VI, 37, **1890**) emploie une vessie imbibée d'eau pour laisser passer l'éther et pas le benzène. Traube (*Arch. f. Anat. u. Phys.*, **1867**, 67) produit un dépôt de ferrocyanure de cuivre dans la paroi d'un vase poreux et obtient ainsi une paroi perméable pour l'eau et non pour le sucre de canne [6].

C'est de ce dernier cas que nous nous occuperons avec un peu plus de détails. Supposons une paroi de ferrocyanure de cuivre maintenue par un procédé quelconque et séparant deux solutions de sucre, l'une concentrée l'autre diluée. Les quantités respectives de sucre sont invariables de chaque côté de la membrane, mais l'eau peut la traverser. C'est ce qui arrive, et de telle sorte que les concentrations s'égalisent, c'est-à-dire que l'eau passe de la solution diluée à la solution concentrée. (Il ne faut pas oublier qu'ici c'est le *dissolvant* qui traverse la paroi et non, comme ci-dessus le *corps dissous*. Mais dans une solution on peut admettre qu'il y a seulement deux composants et les termes de dissolvant et de dissous ne proviennent que de la quantité d'un des composants par rapport à l'autre). Ici comme précédemment l'un des composants de la solution passe à travers la paroi de *sa* plus forte à *sa* plus faible concentration.

La concentration en molécules d'eau d'une molécule de sucre détermine donc l'équilibre qui s'établit. Lors des mouvements moléculaires, les molécules de sucre frapperont la membrane, à la place des molécules d'eau, d'autant plus souvent que la concentration en sucre sera plus forte. Un litre d'eau renferme $\frac{1000}{18} = 55{,}5$ ou, en chiffres ronds 56 molécules-grammes d'eau. Si nous ajoutons à ce litre 1 molécule-gramme (342 grammes) de sucre, à chaque 57e choc, en moyenne, une molécule de sucre frappera la paroi à la place d'une molécule d'eau et, par conséquent, l'empêchera de s'y dissoudre. Le nombre de molécules d'eau pouvant se dissoudre dans la membrane sera donc réduit de 1/57. Pour cela, il est tout à fait indifférent que la molécule additionnée soit une molécule de sucre, de glycérine, d'alcool, etc., le nombre seul des molécules additionnées entre en ligne de compte, mais non leur nature. Il revient donc exactement au même, pour le phénomène de l'osmose, d'employer deux solutions de sucre de concentrations inégales ou une solution de sucre et une solution de glycérine de teneurs moléculaires différentes, à la condition cependant que la glycérine ne puisse traverser la paroi.

On peut démontrer l'échange d'eau entre deux solutions différentes par le procédé suivant indiqué par Tammann (*Wied. Ann.*, XXXIV, 299, **1888**). Sur une solution diluée de sulfate de cuivre, on pose une goutte d'une solution concentrée de ferrocyanure de potassium, de sorte qu'elle reste à la surface. A la zone de contact des deux solutions il se forme une croûte de ferrocyanure de cuivre qui laisse passer l'eau mais non les sels. La solution de sulfate de cuivre fournit alors de l'eau à la solution de ferrocyanure renfermée dans la capsule de ferrocyanure de cuivre, celle-ci s'agrandit et l'on voit la solution de sulfate de cuivre, devenue plus concentrée et, par conséquent, plus dense couler en larmes au travers du reste de la solution diluée.

De Vries (*Pringsheims Jahrbücher* XIV, 427, **1884**. *Zeits. phys. Ch.*, II, 423, **1888**, III, 103, **1889**) a employé les cellules protoplasmique à contenu liquide des végétaux comme parois semi-perméables. Si

---

(1) Coeff. d'absorption de l'eau pour CO^2 = 1,002 à 15°, pour Az^2 = 0,0148 pour O^2 = 0,0299. La diffusion de l'air est donc négligeable en comparaison de la diffusion de CO^2.

(2) Deville et Troost. — *C. R.*, LVI, 977, **1863**. — Graham, *Phil. Mag.* (45) XXXII, 401, **1866**. — Planck, *Termodyn.*, p. 199, **1882**.

(3) Dewar. — *Proc. Chem. Soc.*, CLXXXIII, 192, **1896**. — Mond. Ramsay et Shields, *Proc. Roy. Soc.*, LXII, 290, **1900**.

(4) Winkelmann. — *Ann. Phys.* (4) VI, 104, **1901**.

(5) Raoult. — *C. R.*, CXXI, 187, **1890**.

(6) La membrane de ferrocyanure de cuivre laisse passer certains sels (KCl. NaCl. $NaAzO^3$. HCl) et pas d'autres ($BaCl^2$). Les essais de Adie (*Chem. Soc. Journ.*, **1891**, 344 et de Ponsot (*C. R.*, CXXVIII, 1447), présentent donc de l'incertitude.

l'on plonge ces cellules dans une solution à teneur moléculaire en composés dissous plus élevée que le contenu de la cellule, on voit celle-ci se contracter, du fait qu'elle cède de l'eau à la solution. Cette contraction cesse dès que la concentration en eau est devenue égale à l'intérieur et à l'extérieur, dès que les solutions sont devenues « isotoniques ». En faisant varier la concentration extérieure, De Vries a obtenu un certain nombre de solutions isotoniques avec le contenu des cellules et, par suite, entre elles.

Les globules sanguins sont aussi enveloppés d'une paroi semi-perméable qui se distend et crève par entrée d'eau et laisse écouler la matière colorante qu'elle renferme lorsque le liquide extérieur est plus riche en eau. Hambürger (*Zeits. phys. Ch.*, VI, 319) et Loeb (*Zeits. phys. Ch.*, XIV, 424), ont créé sur ce principe des méthodes d'établissement de solutions isotoniques. Les méthodes de Hedin (*Zeits. phys. Ch.*, XVII, 164, XXI, 272) et de Koeppe *Zeits. phys. Ch.* XVI, 261, XVII, 552), où l'on mesure l'accroissement de volume des globules avant qu'ils éclatent, sont analogues. Hamburger a trouvé ainsi que les solutions suivantes sont isotoniques. A titre de comparaison, nous donnons aussi les valeurs de De Vries.

	Hambürger	De Vries	Teneur moléculaire
$NaAzO^3$	1,00	1,010	0,09986
NaCl	0,58	0,585	0,100
CH^3COOK	1,03	0,980	0,0999

Les teneurs moléculaires des solutions, consignées dans la dernière colonne sont pratiquement identiques, ce qui prouve que seul le nombre des molécules intervient et non leur nature.

Les observations de Nasse (*Arch. f. Physiol.*, II, 114, **1869**, XIV, 140, **1875**) illustrent aussi clairement ce phénomène. Nasse a observé que c'est dans les solutions suivantes que les muscles de grenouille perdent le moins leur irritabilité, ce qui provient évidemment du fait que ces solutious sont isotoniques avec le contenu des cellules nerveuses :

	Teneur %	Teneur moléculaire		Teneur %	Teneur moléculaire
NaCl	0,60	0,103	$NaCO^2.CH^3$	0,95	0,116
NaBr	1,20	0,116	$NaAzO^3$	1,00	0,117
NaI	1,75	0,116	Na^2HPO^4	1,55	0,109

Les chiffres de la dernière colonne, représentant les teneurs moléculaires de ces solutions qui doivent aussi être isotoniques entre elles confirment bien la règle que nous avons énoncée.

Mais cette règle cesse d'être exacte lorsqu'on compare des solutions de composés chimiquement différents, des sels d'une part et de la glycérine, du sucre d'autre part. Les essais de De Vries montrèrent que les solutions des teneurs moléculaires suivantes sont isotoniques avec une solution normale de sucre :

Sucre interverti	1,00
Acide tartrique, acide malonique, acide citrique	0,94
$KAzO^3$, $NaAzO^3$, KCl, AzH^4Cl, KCO^2CH^3	0,63
K^2SO^4, citrate acide de chaux	0,47
$MgCl^2$, $CaCl^2$	0,43

D'après les considérations qui précèdent, cette discordance ne peut être expliquée que par le fait suivant : une molécule-gramme de ces sels ou acides empêche d'arriver à la paroi plus de molécules d'eau que ne le fait une molécule de sucre. Cela peut tenir à l'une des causes suivantes :

a) Les molécules de sucre se groupent en molécules complexes et non les molécules des sels.

b) Les molécules des sels se dédoublent en deux ou plusieurs composants, tandis que les molécules de sucre restent intactes.

Nous pourrons décider entre ces deux solutions en calculant la pression osmotique théorique, nous trouverons alors que le cas du sucre est normal et qu'il faut expliquer les divergences par l'hypothèse *b*.

La cause des phénomènes osmotiques que nous venons de décrire est la différence de concentration des milieux séparés par la paroi. Tout se passe comme si une certaine pression d'eau était établie dans un sens donné contre la paroi.

L'état d'agrégation des deux solutions des deux côtés de la membrane est sans importance, mais il doit être le même pour toutes deux de façon que le facteur de répartition soit identique dans les deux cas (1). Nous pouvons donc supposer que les solutions se trouvent à l'état gazeux (vapeur d'eau et vapeur de sucre). La cause du phénomène, dans ce cas encore, n'est que la différence de concentration des molécules d'eau. Il passe suffisamment de ces dernières pour compenser l'effet des molécules de sucre. La pression qui en résulte est donc précisément égale à celle qu'exercent les molécules de sucre elles-mêmes.

(1) On observe, lors de beaucoup de dissolutions, une contraction du volume et un dégagement de chaleur. La raison en réside dans une attraction spécifique de l'eau et du composé dissous. En dehors de toute pression osmotique, la solution concentrée attire de l'eau de la paroi et augmente l'osmose. C'est pour cela qu'on constate souvent des pressions trop fortes chez les solutions concentrées. Pour le calcul de ces cas voir : Ewan, *Zeits. phys. Ch*, XIV, 400, XXXI, 22. — Dieterici, *Wied. Ann*, LII, 263. — Nernst, *Ibid.*, LIII, 57. — Kistiakowsky, *Journ. Russ. Naturw. Ges.*, XXX, 576.

Si au lieu d'un mélange en vapeur, on a affaire à un mélange liquide, les conditions ne changent pas. Dans ce cas, la pression osmotique est précisément égale à la pression qu'exerceraient les molécules de sucre supposées en vapeur dans le même volume.

Van t'Hoff (*Arch. néerl.*, XX, **1885**. *Zeits. Phys. Ch.*, I, 481, **1887**, V, 174, **1890**) est le premier qui ait donné sous cette forme la loi de la pression osmotique.

De l'égalité de cette pression avec la pression gazeuse correspondante, il résulte que la pression osmotique est proportionnelle :

1° A la concentration des molécules de sucre ;
2° A la température absolue (comptée à partir de — 273) ;
3° Que le nombre seul des molécules, et non leur nature, entre en jeu.

Les mesures de Pfeffer (*Osmot. Untersuch.*, Leipsig, **1887**) déjà connues ont servi à Van t'Hoff à prouver l'exactitude de cette loi. Pfeffer mettait la solution de sucre en communication avec un manomètre et mesurait ainsi la pression qu'exerçait l'eau tendant à pénétrer dans cette solution à travers la paroi semi-perméable.

Une solution à 1 % de sucre renferme, par litre 10 grammes ou $\frac{10}{342}$ molécules-grammes de sucre. La pression gazeuse à 0° (T = 273) d'une molécule-gramme de sucre occupant 1 litre est de 22,43 atm. La pression osmotique de notre solution sera donc de $22,43 \times \frac{10}{432} = 0,6559$ atm. à 0° et de $0,6559 \times \frac{273 + 13,7}{273} \times 760 = 524$ mm. de mercure à 13°,7. Expérimentalement on a trouvé 525 mm. de mercure. A 36° on calcule une pression de 564 millimètres, Pfeffer a trouvé 567 millimètres. Les nombres suivants sont relatifs à la proportionnalité de la pression et de la concentration :

Solution	Calculé	Trouvé	Solution	Calculé	Trouvé
1 %	524 mm.	525 mm.	4 %	2096 mm.	2082 mm.
2 %	1048 »	1016 »	6 %	3144 »	3075 »

Les mesures plus récentes de Ponsot (*Bull. Soc. Ch.* (3), XIX, 9. *C. R.*, CXXV, 867) et de Naccari (*Atti Ac. dei Lincei*, (5), VI, 32) confirment cette loi encore plus exactement. Il est donc établi que la pression osmotique atteint 2 à 4 atmosphères dans les cellules des plantes (De Vries, Ianse) et dans les cellules nerveuses (Nasse), et 20 à 30 atmosphères dans les cellules de réserve de la betterave (Tammann) et dans les bacilles (Wladimiroff). L'action destructive de ces derniers est peut être en relation avec la concentration élevée de leur contenu.

Nous concluons de la concordance entre les valeurs observées et calculées pour les solutions de sucre que nous avons là le cas normal. Il faut chercher les exceptions dans les solutions salines. Comme, dans celles-ci, les molécules agissent comme si chacune d'elles représentait plusieurs individus, nous sommes forcés d'admettre une dissociation partielle des molécules salines en solution.

En appliquant la loi de répartition au cas d'un liquide en contact avec un gaz on obtient la loi de Henry (*Gilb. Ann.*, XX, 147, **1805**) d'après laquelle le gaz se dissout dans le liquide proportionnellement à sa pression ou, plus exactement, à sa concentration dans l'espace gazeux. Inversement cette loi nous renseigne sur la tension de vapeur, c'est-à-dire sur la concentration des molécules dans l'espace en vapeurs, dans le cas d'un liquide pur et dans le cas d'une solution où ce liquide est employé comme dissolvant. Dans ce dernier cas, comme moins de molécules de solvant traversent la surface liquide, leur concentration dans l'espace en vapeurs et, par conséquent, la tension de vapeur, sera plus faible que dans le cas du dissolvant pur.

Dans une solution normale de sucre, sur 57 molécules venant frapper la surface, il y a 1 molécule de sucre ; le nombre des molécules d'eau empêchées de passer dans l'espace en vapeurs est égal au 1/57 du total et la tension de vapeur diminue de cette même fraction. Si la concentration est double, sur 58 molécules il y aura 2 molécules de sucre, l'abaissement de tension de vapeur sera de 2/58, environ le double du précédent. Il ne s'agit, encore ici, que du nombre des molécules étrangères et non de leur nature. Nous pouvons donc formuler la loi suivante : L'abaissement de tension de vapeur du dissolvant est proportionnel au nombre de molécules dissoutes [1].

La tension de vapeur de l'eau pure est, à 100°, de 760 millimètres. Celle d'une solution normale de sucre sera plus faible de 1/57 soit de $\frac{760}{57} = 13,3$ mm.

Tous ces résultats concordent avec les faits expérimentaux. Von Babo (*Die Spannkraft des Wasser-*

(1) Comme les mêmes considérations sont valables et pour l'abaissement de tension de vapeur et pour la pression osmotique, on peut s'attendre à une relation entre ces deux grandeurs. La pression osmotique est égale à la pression exercée sur la paroi semi-perméable par les molécules d'eau manquantes. La différence de tension de vapeur est égale à la pression qu'exerceraient également, dans l'espace en vapeurs, les molécules d'eau manquantes. Mais ces deux différences de concentration sont évidemment reliées entre elles par le facteur de répartition. Pour l'eau pure, celui-ci est donné par le rapport des densités s_0 de l'eau et d_0 de la vapeur. Soit p_0 la tension de vapeur de l'eau pure, p_1 celle de la solution et π la pression osmotique, on aura :

$$\frac{\pi}{p_0 - p_1} = \frac{s_0}{d_0} \quad \text{et} \quad \pi = \frac{s_0}{d_0}(p_0 - p_1)$$

et à ce sujet voir : Van't Hoff. *Zeits. phys. Chem.*, I, 494, **1887** et Arrhénius, *ibid.*, III, 115, **1889**.

dampfes, Fribourg, **1847**) et Wüllner (*Pogg. Ann.*, CIII, 529, CV, 85, CX, 564, **1858-1860**) ont vérifié la proportionnalité de l'abaissement de tension de vapeur et de la concentration. Ostwald (*Lehrb. d. allg. Ch.* 1re édit. **1883**) a exposé le premier le principe de la non influence de la nature de la substance dissoute sur l'abaissement et Raoult (*C. R.* CIII, 1 125, **1885**, CVII, 442, **1888**) en a fourni la preuve expérimentale. Des solutions de diverses substances dans l'alcool, à la concentration de 1 molécule de substance pour 100 molécules d'alcool ont donné les abaissements suivants en fraction de la valeur totale (fraction théorique 0,01).

CH^3CO^2K.	0,0100	$Ca(AzO^3)^2$	0,0096
ClO^4Na.	0,0098	Thymol	0,0106
LiCl.	0,0104	Diphénylamine.	0,0100

On retrouve la même régularité en additionnant, dans la même proportion, d'autres dissolvants de composés non volatils (sucre, glucose, acide tartrique, urée, naphtaline, thymol, aniline, etc.). Pour les dissolvants suivants, on trouve en effet :

H^2O	0,0102	C^6H^6.	0,0106
CS^2	0,0105	$(C^2H^5)^2O$	0,0096
CCl^4	0,0105	CH^3. CO. CH^3	0,0101
$CHCl^3$	0,0109	CH^3OH	0,0103

Tammann (*Wied. Ann.*, XXIV, 523, **1885**, *Ber. Petersb. Akad.* XXXV. N° 9, **1887**) avait déjà constaté cependant que la loi de la constance de l'abaissement moléculaire n'était valable qu'autant que les corps dissous étaient de même espèce chimique. Le recherches de Emden (*Wied. Ann.*, XXXI, 145, **1887**) et de Walker (*Zeits ph. Ch.*, II, 602, **1888**) ont confirmé ses résultats. Nous extrayons quelques chiffres de leurs travaux. Les abaissements des solutions aqueuses normales sont ici exprimés en mm. de mercure.

Acide phosphorique	14,0	$KAzO^3$	21,1
» lactique	12,4	NaBr	25,9
» tartrique	14,3	NaOH	22,8
Glycocolle	12,2	H^2SO^4	26,5
Asparagine	12,4	Na^2CO^3.	27,3
Alamine	12,5	K^2SO^4	26,7
Salicine	10,9	$MgCl^2$	39,0
Leucine	10,5	$SrCl^2$	38,8
KCl	24,4	$CaCl^2$	39,3
NaCl	25,2	$CaBr^2$	44,2

On voit, d'après ce tableau, que les abaissements de tension de vapeur sont beaucoup plus considérables pour les solutions salines que pour celles de glycocolle ou de substances analogues. Comme, dans ce dernier cas, les valeurs expérimentales concordent avec la valeur théorique (13,3 mm.) c'est le cas des sels que nous devons considérer comme anormal. Ici encore, les valeurs trop fortes montrent qu'une partie des molécules salines dissoutes sont dissociées en plusieurs composants.

Les mesures d'abaissement de tension de vapeur présentant des difficultés expérimentales assez considérables, Beckmann (*Zeits. ph. Ch.*, IV, 532, VI, 437, VIII, 223, XVIII, 473, **1889-1895**) a proposé de leur substituer celles des élévations de point d'ébullition correspondantes. Le point d'ébullition est, comme on le sait, la température à laquelle la tension de vapeur atteint 760 milllimètres. Pour l'eau pure c'est 100° ; mais si la tension de vapeur est abaissée par addition d'un composé disssous, il faut élever encore la température pour obtenir 760 millimètres de pression. Le point d'ébullition des solutions est donc toujours plus élevé que celui du dissolvant pur. Faraday (*Ann. Ch. Ph.*, XX, 324, **1822**) avait déjà constaté ce fait.

Or on peut admettre que, dans l'intervalle restreint de température qui intervient, l'augmentation de tension est proportionnelle à l'augmentation de température. D'après les dernières mesures de Wiebe (Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes. Brunswick 1894) nous trouvons les valeurs suivantes pour la tension de vapeur de l'eau :

99°,5	746,52 mm.	
		13,48 mm.
100°,0	760,00 mm.	
		13,69 mm.
100°,5	773,69 mm.	

Pour atteindre son point d'ébullition, une solution normale de sucre, qui possède une tension de vapeur de 13,5 mm. inférieure à celle de l'eau pure, devra donc être portée à une température de 0°,5 supérieure à celle de l'eau pure. L'abaissement de tension de vapeur étant plus considérable pour les solutions salines, elles présenteront aussi une élévation plus considérable de leur point d'ébullition.

Les essais de Beckmann (*Zeits. ph. Ch.* VI, 437) montrent que les élévations de point d'ébullition de solutions aqueuses formées en substituant, dans 1 litre de dissolvant, 1 molécule-gramme de substance à dissoudre à 1 molécule-gramme d'eau, sont les suivants :

Solution de sucre de canne.	0°,509
» de mannite	0°,514
» d'acétate de sodium	0°,911

De même que le point d'ébullition, le point de congélation d'une solution est en rapport avec sa tension de vapeur. Mais, à vrai dire, les choses ne se présentent pas aussi simplement.

Comme l'eau liquide, la glace possède une certaine tension de vapeur. Mais la courbe figurative des relations de cette tension avec la température est différente de celle qu'on construit pour l'eau liquide. Ces deux courbes se coupent en un point et la température correspondante (ou, par conséquent, la tension de l'eau et de la glace sont égales) est le point de congélation. Si l'on abaisse la tension de vapeur de l'eau en l'additionnant de sucre, la courbe de tension est abaissée parallèlement à elle-même. Mais la courbe relative à la glace reste intacte, car la solution en se congelant donne de la glace pure. Le point d'intersection change donc de place et cela de telle sorte que le point de congélation est abaissé. La valeur de cet abaissement n'est pas aussi simple à calculer que dans le cas précédent. Nous ne pouvons prévoir qu'une chose, c'est que, étant donné que sur l'espace restreint dont il s'agit, on peut considérer comme des droites les fractions de courbe, l'abaissement du point de congélation sera proportionnel à l'abaissement de tension de vapeur.

Blagden (*Phil. Tr.* LXXVIII, 277, **1788**) Rudorff (*Pogg. Ann.* CXIV, 63, **1861**, CXVI, 55, **1862**, CXLV, 599, **1871**) et de Coppet (*Ann. Ch. Ph.* (4) XXIII, 366, XXV, 502, XXVI, 98, **1871-1872**) ont établi expérimentalement que les solutions se congèlent toujours à une température inférieure à celle du dissolvant pur et que l'abaissement du point de congélation est proportionnel à la teneur en composé dissous de la solution. De Coppet a, en outre, reconnu que, pour certains groupes de sels, des solutions équivalentes présentent le même abaissement.

Raoult (*C. R.*, LXXXVII, 167, **1888**, XCIV, 1517, XCV, 188, 1030, *Ann. Ch. Ph.* (6) II, 66) se basant sur un grand nombre de déterminations faites surtout sur des composés organiques a établi que, comme pour la tension de vapeur et le point d'ébullition, l'abaissement du point de congélation correspondant à une même teneur moléculaire est le même dans tous les cas normaux. Les tableaux suivants renferment un certain nombre des mesures de Raoult. Les nombres qui y sont consignés sont les « abaissements moléculaires du point de congélation » exprimés en degrés C. C'est l'abaissement causé par la dissolution de 1 molécule-grammes dans 100 grammes de dissolvant, soit un peu plus de 10 fois l'abaissement présenté par une solution normale.

	I. Dissolvant Acide acétique	II. Dissolvant Benzène
Nitrobenzène	41,0	48,0
Chloroforme	38,6	51,1
Sulfure de carbone	38,9	49,7
Naphtaline	39,2	50,0
Ether	39,4	49,7
Hexane	40,1	51,3
Acide formique	36,5	23,2
Alcool méthylique	35,7	25,3
Alcool éthylique	36,4	28,2
Phénol	36,2	32,4
Acide acétique	—	25,3

	III. Dissolvant Eau
a) Urée	17,2
Ether	16,6
Alcool méthylique	17,3
» éthylique	17,3
Glycérine	17,1
Sucre de canne	18,5
Phénol	15,5
Aniline	15,3
b) Ammoniaque	19,9
Ethylamine	18,5
Acide acétique	19,0
» oxalique	22,9
» tartrique	19,5
» cyanhydrique	19,4
» sulfhydrique	19,2
c) HCl	39,1
$HAzO^3$	35,8
H^2SO^4	38,2
KOH	35,3
NaOH	36,2
$Ba(OH)^2$	49,7
$Ca(OH)^2$	48,0
d) KCl	33,6
NaCl	35,1
AzH^4Cl	34,8
KI	35,2
KCAz	32,2
$KAzO^3$	30,8
$NaAzO^3$	34,0

e) K^4FeCy^6	46,3
K^2CO^3	41,8
K^2SO^4	39,0
$K^2C^2O^4$	46,8
$CaCl^2$	49,9
$Pb(AzO^3)^2$	37,4

En solution aqueuse les acides et les bases faibles ne causent qu'un abaissement un peu plus fort que les substances telles que le sucre. Mais les acides, les bases fortes et les sels présentent un abaissement double ou triple. Nous en concluons de nouveau que ces sels, bases et acides sont dissociés en solution aqueuse.

Dans l'acide acétique, tous les composés se comportent à peu près normalement, mais dans le benzène, les acides présentent justement un abaissement plus faible que d'autres substances qui, comme l'éther, sont normales en solution dans l'eau. Cela semble contradictoire avec les expériences qui prouvent que, dans l'eau, les molécules d'éther ne se dissocient pas, tandis que les molécules des acides sont décomposées. Nous pourrions donc douter que les molécules de sucre et des corps analogues soient normales en solution aqueuse et admettre qu'elles se comportent comme l'acide acétique dans le benzène.

Mais Van t'Hoff, en se basant sur des considérations thermodynamiques, a déduit une formule qui permet de calculer l'abaissement normal. Cette formule, dont la démonstration sort de notre cadre, est la suivante

$$\varepsilon = \frac{100\ L}{2\ T^2}$$

où T est la température absolue de fusion, L la chaleur de fusion du dissolvant et ε l'abaissement cherché.

Voici les résultats théoriques et expérimentaux obtenus :

Dissolvant	T	L	ε calculé	ε observé
Eau	273,0	79,0	18,9	18,5
Acide acétique	290,1	43,2	38,8	38,6
Benzine	273,9	29,1	53,0	50,0

Nous voyons donc qu'en fait, les solutions aqueuses de sucre se comportent normalement et les solutions salines anormalement.

Les abaissements trop faibles observés pour les solutions benzéniques de quelques corps ne peuvent s'expliquer que par un phénomène inverse de celui signalé pour les sels dans l'eau : les molécules se combinent pour former des groupements moléculaires. Cette hypothèse est confirmée par d'autres mesures — mesures de densités, de vapeurs (1) et d'ascensions capillaires (2) — qui prouvent une tendance à la polymérisation de ces substances. La contradiction apparente avec l'hypothèse de la dissociation des sels est ainsi élucidée.

III. — Développement ultérieur de la théorie de la dissociation

Dans les deux chapitres qui précèdent, nous avons montré, de deux façons essentiellement différentes, que les molécules salines, en solution aqueuse se comportent autrement que les molécules de sucre, par exemple. Nous avons prouvé que cette différence provient de la dissociation des molécules salines en ions (chargés électriquement). Nous avons insisté sur le fait que toutes les molécules ne sont pas dissociées mais seulement une partie de celles-ci mais nous n'avons pas encore calculé cette fraction.

C'est Arrhénius qui, en combinant les deux séries de faits que nous avons exposées, a pu développer bien plus avant la théorie de la dissociation. C'est lui qui, le premier, a prouvé que les résultats obtenus par ces deux procédés sont identiques et qu'on peut confirmer ainsi l'hypothèse qui est à la base de cette théorie.

Pour calculer le degré de dissociation, Arrhénius est parti d'abord des abaissements anormaux du point de congélation. Quand on dissout n molécules-gramme de sel dans 1 litre d'eau, l'abaissement du point de congélation n'est pas égal à $n\Delta t°$, comme il devrait l'être normalement, mais à $ni\Delta t°$, i (3) étant une quantité plus grande que 1. C'est-à-dire qu'il se trouve en solution, non pas n molécules, mais ni molécules ou ions. Il s'est donc formé $ni - n = n(i - 1)$ ions. La fraction dissociée, soit la proportion des molécules qui est dissociée sera

$$\alpha = i - 1.$$

Ceci, c'est le cas des sels du type KCl.

Le sel K^2SO^4 se décompose en trois ions $\overset{+}{K} + \overset{+}{K} + \overset{-}{SO^4}$. Chacune des molécules dissociée se décompose en 3 individus on aura donc :

$$i - 1 = 2\alpha \qquad \text{et} \qquad \alpha = \frac{i-1}{2}.$$

(1) Cahours. — *C. R.* XIX, 771. — Horstmann, *Ann. Ch. Suppl.* VI, 51.
(2) Eötvsö. — *Wied. Ann.* XXVII, 452, 1886. — Ramsay et Aston, *Zeits. Ph. Ch.* XV, 98, 1894.
(3) Facteur de Van t'Hoff. — *Arch. Néerl.* XX, 1885 ; *Zeits. ph. Ch.* I, 500, 1887.

Dans chaque cas, suivant le nombre d'ions qui se forment, on calculera les formules donnant la fraction dissociée, en employant le facteur i déterminé par des mesures de pression osmotique, de tension de vapeur, d'abaissement cryoscopique ou d'élévation ébullioscopique.

Arrhenius (*Zeits. ph. Ch.*, I, 631, **1887**) et Planck (*Wied. Ann.*, XXXII, 462, **1887**, *Zeits. Phys. Ch.* I, 576, **1887**) sont arrivés en même temps à déduire la fraction dissociée des mesures de conductibilité. On avait observé que la conductibilité spécifique des dissolutions salines augmente en même temps que leur dilution. Si, par exemple, la conductibilité d'une solution normale de KCl est égale à 98,28, en unités données, la conductibilité d'une solution 0,0001 N de KCl n'est pas égale à 0,009828, elle est notablement plus forte, soit 0,012905. Si donc, en solution normale, la molécule de KCl présente la conductibilité 98,28, en solution 0,0001 N elle présente la conductibilité 129,05 et à l'état de dilution infinie — ce qu'on obtient par extrapolation, la conductibilité 131,2. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de ce travail, ce sont les ions seuls qui assurent le passage de l'électricité. Si la faculté de conduire l'électricité augmente avec la dilution, il faut admettre que cela provient du fait que la dissociation augmente aussi avec la dilution. Dans une solution de dilution infinie nous pouvons supposer les molécules comme totalement dissociées ($\alpha = 1$) et la fraction dissociée pour une dilution quelconque se déduira de la proportion suivante où λ représente la conductibilité :

$$\alpha : \alpha_\infty = \lambda : \lambda_\infty$$

et comme

$$\alpha_\infty = 1$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Pour une solution normale de KCl nous aurons ainsi :

$$\alpha = \frac{98,28}{131,2} = 0,748$$

et pour une solution 0,0001 N.

$$\alpha = \frac{129,05}{131,2} = 0,987.$$

Nous pouvons donc calculer le degré de dissociation d'une solution saline quelconque par deux procédés totalement différents. Si les deux valeurs coïncident, c'est une preuve de la rectitude de notre hypothèse. La première comparaison de ce genre a été faite par Arrhénius (*Zeits. ph. Ch.* II, 491, **1888**). Le tableau suivant est extrait de son mémoire qui donne naturellement beaucoup d'autres exemples. Au lieu des valeurs de α, ce sont les valeurs de i qui ont été calculées.

NaCl			Na^2SO^4		
Titre moléculaire	i cryoscopie	i conductibilités	Titre moléculaire	i cryoscopie	i conductibilités
0,0467	2,00	1,88	0,0280	2,66	2,47
0,117	1,93	1,84	0,0701	2,46	2,33
0,194	1,87	1,82	0,117	2,33	2,29
0,324	1,86	1,79	0,195	2,21	2,17
0,539	1,85	1,74			

Quelques temps après, Van t'Hoff et Reicher (*Zeits. Ph. Ch.* **3**, 198, 1889) donnèrent des exemples analogues, en tenant compte des observations de de Vries.

Sel	Titre moléculaire	De Vries pression osmotique	Arrhénius cryoscopie	Van't Hoff et Reicher conductibilités
KCl	0,14	1,81	—	1,86
$Ca(AzO^3)^2$	0,18	2,48	2,47	2,46
$MgSO^4$	0,38	1,25	1,20	1,35
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
$MgCl^2$	0,19	2,79	2,68	2,48
$SrCl^2$	0,18	2,69	2,52	2,51

La concordance n'est pas parfaite, elle suffit néanmoins à confirmer la théorie. Les divergences proviennent en grande partie des erreurs expérimentales difficiles à éviter au point où en était alors la technique de la cryoscopie.

D'autre part, le rapport $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ne donne pas la fraction dissociée avec une très grande exactitude. La conductibilité λ dépend, dans une certaine mesure, du coefficient de viscosité du dissolvant. La fluidité d'une solution normale est tantôt plus forte, tantôt plus faible que celle de l'eau pure et, par conséquent λ et λ_∞ sont diversement influencés. Abegg (*Ofvers. Kgl. Svensk. Akad. Förhandl*, **1892**, cahier 10,

517) a tenu compte de ce facteur. Les degrés de dissociation des sels doivent être modifiés. Le tableau suivant donne un exemple des corrections à faire intervenir.

Solution normale	100 α non corrigé	100 α corrigé
NaCl	67,5	71,2
KCl	76,7	78,5
$KAzO^3$	62,3	61,3

On voit que pour NaCl, par exemple, cette correction tend à rapprocher la valeur *i* (conductibilité) de la valeur fournie par les mesures cryoscopiques.

Avec les moyens actuels, on peut effectuer des mesures beaucoup plus précises et la concordance est beaucoup plus grande pour les valeurs de *i*. Le tableau suivant, emprunté à Loomis et relatif au KCl, en est un exemple.

Titre moléculaire	*i* cryoscopie	*i* conductibilités	Titre moléculaire	*i* cryoscopie	*i* conductibilités
0,05	1,857	1,864	0,02	1,911	1,922
0,1	1,886	1,888	0,01	1,941	1,941

On déduit des recherches de Nernst (*Zeits. ph. Ch.* IV, 372) sur l'influence respective des sels sur leur solubilité, théorie que nous examinerons ultérieurement, une troisième méthode de mesure du degré de dissociation. Les valeurs ainsi obtenues concordent très bien avec celles qu'on déduit des conductibilités. C'est ainsi qu'en opérant sur des solutions saturées on a trouvé :

	100 α (Nernst)	100 α conductibilités
Tl. Cl	86,5	86,6
Tl. CAzS	86,6	85,6
Tl. BrO^3	90,2	89,0

Maintenant que nous avons montré comment on calculait le degré de dissociation au moyen des mesures de conductibilité, nous indiquerons les valeurs obtenues pour une série d'électrolytes en nous basant sur les mesures effectuées par Kohlrausch. Les valeurs de λ_∞ ne peuvent naturellement être obtenues que par extrapolation. D'après la loi de Kohlrausch elles sont composées de deux termes propres à chacun des ions (chapitre I). Connaissant ces constantes, on calcule *a priori* λ_∞ pour un sel donné. Voici quelques chiffres :

K = 65,3	1/2 Ca = 53,0
Na = 44,4	1/2 Zn = 47,5
Ag = 55,7	H = 318
Cl = 65,9	1/2 SO^4 = 69,7
I = 65,7	1/2 C^2O^4 = 63
$C^2H^3O^2$ = 33,7	OH = 173

Ces valeurs représentent les vitesses de migration des ions, comme nous l'avons établi précédemment.

Dissociation des électrolytes en °/₀ a 18° (100 α)

Titre moléculaire	KCl	$AgAzO^3$	$NaCO^2CH^3$	K^2SO^4	1/2 $ZnSO^4$	1/2 $ZnCl^2$	HCl	KOH	AzH^4OH	CH^3CO^2H
1	74,8	58,2	52,7	53,1	22,7	48,2	78	77	0,4	0,37
0,1	85,3	81,3	78,2	71,0	39,5	72,3	91	89	1,4	1,3
0,01	93,4	93,3	89,9	87,0	62,7	86,4	96	95	4,0	4,1
0,001	97,3	97,9	96,3	95,6	84,1	94,4	98	98	11,8	11,7
0,0001	98,7	99,2	98,3	98,9	93,4	97,0	—	—	27,7	30,4

Pour quelques composés le produit 100 α à la concentration 10 N, est égal à :

KOH = 18,7
HCl = 16,8
LiCl = 11,2

Le tableau précédent montre que, sans aucune exception, le degré de dissociation augmente avec la dilution.

Tous les sels du type KCl sont — surtout en solution diluée — très fortement et à peu près également dissociés, soit qu'ils soient formés à partir de base et d'acide forts (KCl) ou de base faible et d'acide fort ($AgAzO^3$) ou de base forte et d'acide faible ($NaCH^3CO^2$). Pour les solutions 0,0001 N la dissociation est à peu près totale.

Les sels du type K^2SO^4, $ZnSO^4$, $ZnCl^2$ sont moins fortement dissociés que les précédents, mais leurs solutions 0,0001 N donnent aussi des valeurs élevées pour 100 α. Les sels tels que K^2SO^4 et $ZnCl^2$ se dissocient en trois ions et cela en deux stades :

(1) $$K^2SO^4 = \overset{+}{K} + \overset{-}{KSO^4}$$

(2) $$\overset{-}{KSO^4} = \overset{+}{K} + \overset{-}{SO^4}.$$

La première décomposition a lieu en proportion beaucoup plus considérable que la seconde. Ende dit (*Zeits. anorg. Ch.* XXVI, 129) que, dans une solution 0,0388 N de $PbCl^2$, sur 94,8 % de molécules dissociées, 51,1 % le sont totalement. D'autres auteurs n'accordent que quelques % « à la dissociation » au second degré, tandis que Noyes (*Zeits. ph. Ch.* XXXVI, 63) estime qu'elle doit être aussi forte que l'autre.

Les acides et les bases présentent, avec les sels, cette différence qu'ils sont plus ou moins dissociés suivant qu'ils sont plus ou moins forts. Les chiffres donnés pour HCl et NaOH d'une part, pour CH^3CO^2H et AzH^4OH d'autre part, montrent clairement ce fait. Walker et Cormack (*Proc. Chem. Soc.* XV, 208) donnent les valeurs suivantes du degré de dissociation de quelques acides en solution 0,1 N.

Acide	100 α	Acide	100 α
HCl	91,4	BO^3H^3	0,013
CH^3CO^2H	1,3	CAzH	0,011
CO^3H^2	0,174	C^6H^5OH	0,0037
SH^2	0,075		

Nous rappelons encore une fois que ces différences disparaissent pour les sels, KCAz est aussi fortement dissocié que KCl.

Les acides polybasiques se comportent comme leurs sels (K^2SO^4, etc.). La dissociation au second degré disparaît si complètement chez les acides faibles que l'acide succinique, l'acide citrique, par exemple, doivent être considérés comme simplement dissociés en deux ions.

Le degré de dissociation varie beaucoup avec la température. Il décroît généralement quand la température s'élève (Abegg, *Wied. Ann.* LX, 54 ; Dorn et Völlmer, *ibid.*, LX, 468).

C'est ainsi que Whetam (*Proc. Roy. Soc.* LXVI, 192) indique les chiffres suivants :

Solution 0,01 N.	KCl	à 18°	100 α = 93,4
»	»	» 0°	100 α = 96,2

La conductibilité elle-même croît lorsque la température s'élève parce que les résistances de friction au mouvement des ions deviennent plus faibles et cela dans une proportion supérieure à la diminution de dissociation.

A l'état pur, les électrolytes sont très peu conducteurs, tels par exemple, l'acide acétique pur, l'acide chlorhydrique liquéfié pur, l'ammoniaque liquéfiée pure. Pour l'eau pure, sa conductibilité est, d'après Kohlrausch et Heydweiller, égale à 0,0004, celle d'une solution normale de KCl étant égale à 982. Les substances pures, probablement en raison de la concentration élevée, ne renferment que peu d'ions.

Quand on les chauffe, les sels, même avant de fondre et surtout dans les mélanges salins, prennent une certaine conductibilité. On ne possède que peu de données sur le degré de dissociation dans ce cas. Abegg (*Zeits. f. Elek.* V, 535) l'estime à 1 % dans AgCl fondu ; Gordon (*Zeits. ph. Ch.* XXVIII, 302) à 50 % dans $AgAzO^3$ fondu. Ce que l'on sait de certain, c'est que la conductibilité existe et, par conséquent, une dissociation en ions.

Lorsque nous disons que, sur 100 molécules, 100 α molécules sont dissociées, il ne faut pas comprendre que ce sont des molécules déterminées, les autres restant intactes. Cela créerait une distinction entre deux sortes de molécules. Nous avons là un équilibre cinétique analogue à ceux que nous avons signalés dans le chapitre II. Il se produit une décomposition continuelle, d'autant plus intense qu'il y a plus de molécules non dissociées et, d'autre part, une recombinaison continuelle, d'autant plus intense qu'il y a plus d'ions d'une espèce en contact avec plus d'ions d'une autre espèce.

En solution diluée, en raison des espaces à parcourir, ces rencontres sont plus difficiles, tandis qu'il n'en est pas de même pour les décompositions, la dissociation doit donc être plus forte dans ce cas. Les deux réactions se compensent de telle sorte que, par unité de temps, il se dissocie autant de molécules qu'il s'en reforme. La vitesse des deux transformations est donc égale. Soient c_0 molécules non dissociées, c_1 et c_2 ions de deux espèces en solution, il faut égaler les vitesses de réaction à K_1c_0 et à $K_2c_1c_2$. L'équilibre sera donc donné par la formule de dissociation isotherme :

$$K_1c_0 = K_2c_1c_2.$$

Si les concentrations des deux ions sont égales, ce qui n'est pas toujours nécessairement le cas comme

nous le verrons plus tard, et si nous faisons entrer en ligne de compte le titre moléculaire m et le degré de dissociation α, nous aurons, pour les électrolytes binaires du type KCl :

$$K_1 m (1 - \alpha) = K_2 m\alpha m\alpha$$

ou si

$$K_1/K_2 = K$$

$$K = \frac{\alpha^2}{1 - x} m.$$

Cette application de la loi des masses de Guldberg et Waage a été faite d'abord par Ostwald (*Zeits. ph. Ch.* II, 270, III, 170) par Van t'Hoff (*Zeits. ph. Ch.* II, 277) et par Planck (*Wied. Ann.* XXXIV, 147). Cette formule, dite de la loi de dilution, nous permet, étant donné le titre moléculaire m et le degré de dissociation α, de calculer la constante K ou, inversement, m et K étant donnés de calculer α.

La « constante K » tant que la loi est vraie doit être une valeur toujours identique obtenue à partir des mesures expérimentales de α. Si les valeurs obtenues présentent des variations, c'est que la loi n'est plus valable. La constante K mesure l'intensité de la dissociation d'un électrolyte. Plus exactement ce n'est pas la constante K elle-même, mais $\sqrt{K}$ si α étant petit par rapport à 1 on pose $1 - \alpha = 1$. On trouve ainsi pour quelques acides :

CCl^3CO^2H	$100 \sqrt{K} = 110,000$
CH^3CO^2H	$100 \sqrt{K} = 0,425$
SH^2.	$100 \sqrt{K} = 0,024$
C^6H^5OH	$100 \sqrt{K} = 0,0014$

Van t'Hoff et Reicher (*Zeits. ph. Ch.* II, 779) ont entrepris de faire la preuve expérimentale de la loi de dilution. Pour l'acide acétique à 14°,1 ils trouvèrent K = 0,0000178. Les valeurs de α calculées à partir de ce chiffre concordent très bien avec les valeurs expérimentales. Le tableau suivant montre cette comparaison. Au lieu du titre moléculaire m on a indiqué le volume v en litres renfermant une molécule-gramme ; on a donc $v = \frac{1}{m}$

v	α observé	α calculé	v	α observé	α calculé
0,994	0,402	0,42	3 010	20,5	20,2
2,02	0,614	0,60	7 480	30,1	30,5
15,9	1,66	1,67	15 000	40,8	40,1
1 500	14,7	15,0			

On a pu ainsi montrer que la loi de dilution est vraie pour les électrolytes faibles et pour les électrolytes forts à l'état de grande dilution. Mais pour les électrolytes forts à haute concentration, cette règle ne se vérifie plus du tout, comme le montre le tableau ci-dessous, les valeurs de K varient dans le rapport de 1 à 400

m	a	K Ostwald	K Van't Hoff
0,0001	0,987	0,0075	0,754
0,001	0,972	0,0337	0,860
0,01	0,934	0,1322	1,367
0,1	0,853	0,6230	1,694
1,0	0,748	2,2200	2,567

On a essayé d'employer nombre de formules empiriques s'appliquant à ce cas. Rudolphi (*Zeits. ph. Ch.* XVII, 385) a proposé l'équation :

$$K^2 = \frac{\alpha^4 m^4}{(1 - \alpha)^2 m^3} = \frac{c^4}{c_0{}^2 m},$$

à la place de l'équation d'Ostwald qui peut s'écrire

$$K^2 = \frac{\alpha^4 m^4}{(1 - \alpha)^2 m^2} = \frac{c^4}{c_0{}^2}.$$

Van t'Hoff (*Zeits. ph. Ch.* XVIII, 300) pose :

$$K^2 = \frac{\alpha^3 m^3}{(1 - \alpha)_2 m^2} = \frac{c^3}{c_0{}^2}.$$

C'est au moyen de cette formule qu'on a calculé la constante K (Van t'Hoff) du tableau précédent. Kohlrausch a fait remarquer (*Zeits. ph. Ch.* XVIII, 662) qu'en raison de cette relation $\frac{c}{c_0}$ serait proportion-

nel à la distance moyenne des molécules non dissociées en solution. Cet auteur avait précédemment donné (*Wied. Ann.* XXVIII, 161) une formule d'interpolation pour les conductibilités :

$$\mu = \mu_\infty - \frac{c}{\sqrt[3]{v}},$$

d'où l'on déduit

$$1 - \alpha = K\sqrt{\alpha},$$

que Barmwater (*Zeits. ph. Ch.* XXVIII, 115) modifie en

$$1 - \alpha = K\sqrt[3]{\alpha m}.$$

Kohlrausch lui-même a proposé ensuite (*Sitzungsber. Berl. Akad.* XLIV, 1002)

$$1 - \alpha = B\sqrt{m}\,\alpha^p;$$

dans cette formule p est un exposant, variable avec la nature du sel et variant entre 1,5 et 3,0.

Outre ces formules on en a proposé une série d'autres (¹) qui comportent plusieurs constantes et des exposants fractionnaires.

Partout la concordance entre les valeurs α obs. et calc. est meilleure qu'avec la formule d'Ostwald, mais il manque à toutes ces formules une base théorique.

Il se pose donc une question très importante : d'où provient que la loi de dilution ne se vérifie pas pour les électrolytes forts ? On ne peut incriminer la loi des masses, absolument générale, il faut donc s'en prendre à la théorie même de la dissociation.

Cela serait vrai si l'on ne trouvait dans les faits eux-mêmes une explication suffisante, aussi allons-nous approfondir certains points.

Nous n'avons jusqu'ici parlé de la dissociation des électrolytes que dans les solutions aqueuses, laissant de côté les autres dissolvants. Pourtant le phénomène y est aussi manifeste. Le tableau suivant, emprunté à Jones (*Zeits. ph. Ch.* XXXI, 114) donne les valeurs de 100 α pour quelques sels en solution 0,1 normale, dans quelques dissolvants.

Sel	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH
KI	88	52	25
NaI	84	60	33
NaBr	86	60	24
CH_3COOK	83	36	16

La dissociation est en solution dans l'alcool méthylique, les 2/3 environ de celle observée en solution aqueuse, en solution alcool éthylique le 1/3.

Thomson (*Phil. Mag.* XXXVI, 320) et Nernst (*Zeits. ph. Ch.* XIII, 531) ont signalé le fait que la tendance dissociante du dissolvant est à peu près proportionnelle à sa constante diélectrique. Le tableau ci-dessous donne les constantes diélectriques de quelques corps et, par suite, leur ordre comme agents dissociants.

H_2O	80	$C_6H_5.AzH_2$	7,3
$HCOOH$	62	$CHCl_3$	5,0
CH_3OH	32	$(C_2H_5)_2O$	4,4
C_2H_5OH	26	C_6H_6	2,3

Seul l'acide formique a une constante diélectrique voisine de celle de l'eau et conformément à l'hypothèse émise ci-dessus, le degré de dissociation des sels qu'on y dissout est élevé (²). L'acide cyanhydrique liquide, dont la constante est égale à 90 (³) dépasse l'eau pour sa faculté de séparer les sels en leurs ions, d'après les données de Centnerszwer (*Zeits. ph. Ch.* XXXIX, 217). Dans les solvants dont la constante diélectrique est faible, tels que l'éther, le benzène, les sels ne sont pour ainsi dire *pas dissociés*, aussi la conductibilité électrique est-elle très faible.

Nous pouvons, jusqu'à un certain point, donner la raison de cette relation si nous admettons, avec Helmholtz, que la constante diélectrique est proportionnelle au nombre d'ions libres du liquide. Ces derniers déterminent la conductibilité électrique, et celle-ci peut, par suite, présenter certaines relations avec la constante diélectrique. On pourrait donc mettre la règle de Thomson et Nernst sous cette forme (¹) : un dissolvant dissocie d'autant plus les sels qu'on y dissout qu'il renferme lui-même plus d'ions libres (²). La cause efficiente de la dissociation serait donc un équilibre de transformation entre les ions du dissolvant et les molécules du sel.

Si nous posons que la constante K de dissociation du sel est proportionnelle au nombre d'ions de l'eau, nous devons inversement poser que la dissociation de l'eau augmente du fait des ions salins (³). Or si nous avons pour les sels :

$$K = \frac{m\alpha^2}{1 - \alpha}$$

(1) Cf. par exemple Storch. — *Zeits. ph. Ch.* XIX, 13. — Jahn, *ibid.* XXXVII, 490. — Bancroft, *ibid.* XXXI, 188.
(2) Zanninorich-Tessarin. *Zeits. ph. Ch.* XXI, 35.
(3) Schlundt. — *Journal of physical Chemistry.* V, 165.

et pour l'eau :

$$L = \frac{n\beta^2}{1 - \beta}$$

où β étant très petit, si nous le négligeons par rapport à 1 :

$$L = n\beta^2$$

les équations suivantes doivent être satisfaites :

$$K = K_o\beta n, \qquad L = L_o\alpha m.$$

d'où :

$$K = K_o \sqrt{Ln} = K_o \sqrt{n} \sqrt{L_o} \sqrt{\alpha m} \qquad \text{et} \qquad K_o \sqrt{n} \sqrt{L_o} = \frac{\alpha^2 m}{(1 - \alpha) \sqrt{\alpha} \sqrt{m}} = \frac{\alpha \sqrt{\alpha m}}{1 - \alpha}.$$

La concentration n de l'eau reste à peu près constante si la concentration de la solutien n'est pas trop élevée. On peut donc poser

$$K_o \sqrt{n} \sqrt{L_o} = K_1.$$

Or, la formule :

$$K_1 = \frac{\alpha \sqrt{\alpha m}}{1 - \alpha}$$

est la formule établie empyriquement par Van t'Hoff, qui concorde à peu près avec les faits et dont nous donnons ainsi la base théorique.

Signalons aussi que Arrhénius (*Zeits. ph. Ch.* XXXI, 197) a montré que la capacité dissociante de l'eau augmente par la présence d'un sel et cela proportionnellement à la racine carrée de la concentration. La formule d'Ostwald $\frac{c^2}{c_o} = K$ devient donc $\frac{c}{c^o} = K\sqrt{c}$, c'est-à-dire qu'elle restitue l'équation de Van t'Hoff.

Pour les électrolytes forts, qui fournissent beaucoup d'ions, la loi de dilution d'Ostwald n'est donc pas suffisante, parce qu'elle ne tient pas compte des variations de la capacité dissociante de l'eau. En faisant entrer ce facteur en considération, on obtient une formule plus applicable. Si celle-ci n'est pas elle-même complètement suffisante, mais fournit toujours, aux hautes concentrations, des valeurs de α trop faibles, cela peut provenir de ce que la conductibilité des solutions concentrées est supérieure à celle qui correspondrait normalement à leur degré de dissociation. La compression de l'eau provoquée par la dissolution du sel (les phènomènes d'électrostriction dont nous aurons encore à parler) augmente la fluidité de l'eau ».

Dutoit, Aston et Friderich (*C. R.* CXXV, 240. *Bull. Soc. Ch.* (3, XIX, 321) et Brühl (*Zeits. ph. Ch.* XXVII, 319, XXX, 1) ont cherché à établir une relation entre la tendance dissociante des solvants et leur propension à la polymérisation. On constate qu'en général ces deux propriétés marchent de pair, bien qu'on connaisse de nombreuses exceptions (4) à cette règle.

Les questions de la cause de la dissociation électrolytique, de l'action du dissolvant et de la forme exacte de la loi de dilution restent donc des problèmes dont la solution serait d'un haut intérêt (5).

IV. Objections faites a la théorie de la dissociation

Les adversaires de la théorie de la dissociation « contraire à toute notion chimique » ont d'abord cherché à attribuer à des erreurs expérimentales le fait que le sucre et les sels n'abaissent pas de même façon le point de congélation de l'eau. Mais Eykmann (*Ber.* XXIV, 1783) et Arrhénius (*Ber.* XXIV, 225) montrèrent que les mesures étaient exactes et l'on fut bien forcé de convenir que le parallélisme observé entre les anomalies cryoscopiques et les phénomènes de conductibilité était bien réel.

Néanmoins on attaque vivement la théorie électrolytique nouvelle. Outre Traube (*Ber.* XXIV, 1321, XXIV, **1853**, XXIV, 3519) on compta beaucoup de contradicteurs qui, se fiant à leur « instinct » de chimiste, ne prenaient guère la peine de lire les travaux d'Arrhénius, de Van t'Hoff et de Planck.

Si ces contradicteurs ne voulaient pas admettre la théorie nouvelle, ils étaient forcés d'émettre, pour expliquer les faits, des hypothèses dont nous allons étudier la principale.

On sait, par les recherches de Roozeboom (*Zeits. ph. Ch.* X, 477) — et d'autres auteurs ont confirmé ce fait — que les sels peuvent exister en solution aqueuse sous forme d'hydrates. Rudorff (*Pogg. Ann.* CXIV, 63, CXVI, 55, CXLIX, 599; **1862-1871**) avait tenté d'expliquer ainsi les anomalies cryoscopiques et, bien que les expériences de de Coppet et de Raoult n'eussent pas confirmé absolument ses calculs, Traube et d'autres ont repris son hypothèse fondamentale. D'après la théorie des hydrates, on admet que chaque molécule des corps normaux (sucre) s'additionne une molécule d'eau, tandis que les molé-

---

(1) Cf. Walden. — *Zeits. anorg. Ch.* XXV, 225.

(2) La dissociation de l'eau augmente avec la température. Si la dissociation des sels ne croît pas d'une façon correspondante, cela peut provenir de l'influence contraire de sa chaleur de dissociation qui est positive.

(3) Cf. Noyes. — *Zeits. ph. Ch.* IX, 603.

(4) Röntgen. — *Wied. Ann.* XXII, 510. — Fanjung, *Zeits. ph. Ch.* XIV, 673. — Bogoglawenski, *ibid.* XXVII, 457.

(5) Kahlenberg et Lincoln. — *Journ. phys. chem.* III, 12. — Euler, *Zeits. ph. Ch.* XXIX, 603.

cules salines fixent tantôt une tantôt deux molécules d'eau. Les molécules salines se combinant à deux molécules d'eau correspondraient ainsi aux molécules dissociées en créant un abaissement de tension de vapeur double. Entre les molécules monohydratées et dihydratées, il s'établirait un équilibre qu'une addition d'eau modifierait dans le sens de la production des dihydrates. Le dihydrate conduirait l'électricité et non le monohydrate, bien que les molécules de ce dernier soient plus petites et, par conséquent, plus mobiles. Traube explique ce fait par l'attraction des molécules monohydratées non saturées sur les molécules voisines.

Mais on peut faire les objections suivantes à cette manière de voir : ce serait tout d'abord une relation stœchiométrique stupéfiante que tous les non électrolytes s'additionnent une molécule d'eau, tous les sels monobasiques en solution diluée deux molécules, tous les sels bibasiques, trois molécules. Et ensuite, comment les choses se passent-elles dans les solutions où l'on a constaté l'existence d'hydrates à 6 et 12 molécules d'eau (chlorure ferrique, Rozeboom ?) On a en outre constaté, dans tous les cas étudiés jusqu'ici, un excès de molécules d'eau suffisant pour saturer totalement le sel quelle que soit sa tendance à l'hydratation, de sorte qu'on n'a jamais observé un état d'équilibre entre deux hydrates.

De plus, toute l'argumentation repose sur une erreur de raisonnement. Un litre d'eau renferme, en chiffres ronds, 56 molécules-grammes. Si l'on y dissout 1 molécule-gramme d'une substance quelconque, sur 57 molécules arrivant à la surface, il n'y a que 56 molécules d'eau. La tension de vapeur est abaissée de 1/57 de sa valeur initiale, comme nous l'avons déjà vu. Si la substance fixe une molécule d'eau, il existe en tout 56 molécules dont 55 molécules H^2O. L'abaissement de la tension de vapeur sera donc de 1/55. Si les deux molécules d'eau sont fixées, l'abaissement sera de 1/55. Mais cela n'est nullement le double de 1/56. Pour atteindre cette valeur double, il faudrait que chaque molécule de la substance fixe 28 molécules d'eau.

On pourrait aussi reprendre l'objection de Clausius : le courant électrique ne fournit aucun travail pour la décomposition des molécules. Aussi Traube (*Wied. Ann.* LXII, 490. *Ber.* XXXII, 154) a-t-il admis que le dihydrate ne peut être qu'instable, mais alors, c'est dire qu'il est formé d'ions pour ainsi dire séparés. Les phénomènes de transport et les différences de potentiel au contact de solutions de concentrations différentes (voir plus loin) restent aussi des difficultés que ne peut résoudre la théorie des hydrates.

Pickering (*Zeits. ph. Ch.* VII, 378) a émis une hypothèse un peu différente. D'après lui, le chlorure de sodium, par exemple, se dissocie suivant l'équation :

$$NaCl + H^2O = NaOH + HCl.$$

Mais comment expliquer alors le dégagement de chaleur et la variation de volume qui résulte de la combinaison de NaOH avec HCl.

A côté des théories des hydrates, celles des polymérisations ont joué un certain rôle. Holland Crompton (*Chem. Soc. Journ.* LXXI, 925. *Proc. Chem. Soc.* CLXXXIV, 225) et Armstrong (*Chem. Soc. Journ.* LIII, 116) admettent que le sucre et les sels se dissolvent dans l'eau à l'état de molécules doubles, mais que les molécules des électrolytes se dissocient partiellement en molécules simples, conductrices de l'électricité. Cette hypothèse se heurte de prime abord au fait que l'on peut calculer l'abaissement normal du point de congélation et que cette valeur normale correspond, pour le sucre, à la molécule simple.

Pour être complet, signalons encore l'explication proposée par Wiedemann (*Zeits. ph. Ch.* II, 241). Cet auteur se base sur la composition propre de l'eau qui, comme on le sait, renferme des molécules simples et des molécules doubles. Les sels doivent dissocier celles-ci et faire naître ainsi les phénomènes typiques. Planck (*Zeits. ph. Ch.* II, 343) et Ostwald (*Zeits. ph. Ch.* II, 243) ont montré l'inanité de cette conception, les abaissements cryoscopiques devraient alors être normaux.

La charge électrique des ions, admise par la théorie de la dissociation a suscité beaucoup d'objections. Supposons 1 molécule-gramme KCl dissoute dans un litre d'eau et dissociée à 75 %. La charge électrique des ions représente 96 540 × 0,75 coulombs. La tension électrique des ions variant d'après Lodge (*Rep. Brit. Ass.* **1885**, 22) entre 2 et 10 volts, nous pouvons la prendre égale en moyenne à 6 volts.

L'énergie électrique emmagasinée est donc égale à environ 45 000 kilogrammètres. Au premier abord on ne comprend pas comment une quantité aussi considérable d'énergie n'exerce aucune action extérieure. Mais il faut se souvenir que les charges de signes contraires des ions se compensent complètement.

Si les ions se meuvent librement et sont chargés de quantités d'électricité égales et de signes contraires, on doit pouvoir les séparer par influence électrostatique, c'est précisément cette expérience qu'ont réalisée Ostwald et Nernst (*Zeist. ph. Ch.* III, 120).

Les ions se meuvent dans l'eau avec des vitesses différentes ; l'ion $\overset{+}{H}$ a une vitesse environ 5 fois plus forte que l'ion Cl. En superposant une couche d'eau à de l'acide chlorhydrique, celle-là doit s'enrichir plus rapidement en ions $\overset{+}{H}$ qu'en ions $\overset{-}{Cl}$. Il en résultera une perturbation dans l'équilibre électrostatique, perturbation qui doit se manifester par une différence de tension électrique entre les deux liquides. Cette différence de potentiel dans les « piles de concentration » est connue depuis longtemps et Helmholtz (*Wied. Ann.* III, 201) a traité le calcul de cette question au point de vue purement thermodynamique. Nernst (*Zeits. ph. Ch.* II, 613, IV, 124. *Wied. Ann.* XLV, 360) a appliqué à ce cas la théorie de la dissociation et a établi une équation que l'on peut considérer à bon droit comme l'une des bases les plus importantes de l'électrochimie théorique. Cette formule est la suivante :

$$P_1 - P_2 = \frac{u - v}{u + v}\, 0{,}0577 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ volts,}$$

$P_1 - P_2$ représente la différence de potentiel entre les deux liquides, u et v les vitesses de migration du cation et de l'anion, c_1 et c_2 les concentrations de l'électrolyte dans les deux solutions. Les chiffres suivants montrent la concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux :

Electrolyte	c_1	c_2	$P_1 - P_2$ calculé	$P_1 - P_2$ observé
HCl	0,105	0,0180	0,0717	0,0710
KCl	0,125	0,0125	0,0542	0,0532
NaOH	0,235	0,0300	0,0183	0,0178

On peut faire une autre application de ce principe en étudiant le partage des ions d'un métal entre une électrode de ce métal et la solution d'un de ses sels. Nernst a donné pour valeur de la force électromotrice ε de contact résultante la valeur :

$$\varepsilon = \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{c}{c_1'},$$

n est la valeur de l'ion métallique, c la concentration des ions dans la solution, c'_1 une constante propre au métal. On peut concevoir comme il suit la production de cette différence de potentiel entre un métal et les solutions de ses sels : une faible quantité de métal entre en solution et par ce fait l'électrode se charge négativement. Si la quantité des ions métalliques en solution est si considérable qu'elle surpasse la « tension de dissolution » c'_1 du métal, il se dépose, au contraire des ions métalliques sur l'électrode et celle-ci se charge positivement. Suivant la valeur de la tension de dissolution du métal, l'électrode sera positive ou négative par rapport à une solution normale de ses ions. Le tableau suivant donne les valeurs de quelques potentiels mesurés par Wilsmore (*Zeits. ph. Ch.* XXXVI, 91). Ces chiffres sont rapportés aux solutions normales, le signe indique que l'électrode est positive ou négative par rapport à la solution :

K	(— 2,920)	Mn	— 0,798	Pb	+ 0,129
Na	(— 2,540)	Zn	— 0,493	Cu	+ 0,606
Ca	(— 2,280)	Fe	— 0,063	Hg	+ 1,027
Al	(— 0,999)	Ni	+ 0,049	Ag	+ 1,048

Si, par compression on augmente la concentration métallique de l'électrode, celle-ci tend à devenir négative (Barus), si l'on augmente la concentration des ions en solution, l'électrode tend à devenir positive.

Pour une électrode d'argent dans une solution normale en ions $\overset{+}{Ag}$, on a :

$$\varepsilon = 0{,}0577 \log \frac{1}{c_1'} = 1{,}048 \text{ v.}$$

Si la solution est 0,1 N,

$$\varepsilon = 0{,}0577 \log \frac{0{,}1}{c_1'} = 0{,}0577 \left(\log 0{,}1 + \log \frac{1}{c_1'}\right) = 0{,}9903 \text{ v.}$$

On trouvera de même, pour une solution 0,01 N, 0,9326 v.

Plongeons deux électrodes d'argent dans deux solutions de nitrate d'argent, l'une 0,1 N, l'autre 0,01 N, et réunissons ces deux solutions par un siphon. En raison des potentiels différents des électrodes par rapport aux solutions, il va se produire un courant galvanique. Il faut, en outre, tenir compte de la force électromotrice au contact des deux solutions ; nous la calculerons par la formule donnée plus haut :

$$\pi = \frac{u - v}{u + v}\, 0{,}0577 \log \frac{c_1}{c_2} = \frac{51{,}9 - 56{,}8}{51{,}9 + 56{,}8} \cdot 0{,}0577 \log \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}0026 \text{ v.}$$

La force électromotrice totale de l'élément est donc :

$$0{,}9903 + 0{,}0026 - 0{,}9323 = 0{,}0603 \text{ v.}$$

Nernst a trouvé expérimentalement 0,055 volt. La différence provient du fait qu'on a employé des solutions normales en $AgAzO^3$ et non des solutions normales en ions $\overset{+}{Ag}$.

Combinons de même une électrode de zinc plongeant dans une solution normale de $ZnSO^4$ avec une électrode de cuivre plongeant dans une solution normale de $CuSO^4$; en négligeant la force électromotrice au contact des deux solutions, nous aurons, pour tension aux bornes de cet élément :

$$-0{,}493 - (+0{,}606) = -1{,}099 \text{ v.}$$

Le courant passe de telle sorte que le zinc se dissout et que le cuivre se précipite. Mais si, par addition de KCAZ, nous amenons la concentration du cuivre à la normalité 10^{-40}, la force électromotrice sera :

$$-0{,}493 - (0{,}606 - 1{,}154) = +0{,}055 \text{ v.}$$

c'est-à-dire que le courant galvanique change de sens (Hittorf, *Zeits. ph. Ch.* X, 593).

La mesure des forces électromotrices de ces éléments de concentration infiniment faible d'ions. On peut en déduire aussi des données intéressantes sur la nature des électrodes formées de mélanges métalliques (alliages ou combinaisons), mais ces questions dépassent le champ de ce travail [1].

L'objection qu'on a le plus souvent fait à la théorie de la dissociation est la suivante : Si KCl en solution aqueuse se décompose en K et Cl, pourquoi le potassium ne décompose-t-il pas l'eau et le chlore ne se dégage-t-il pas à l'état gazeux ? On répond à cela que l'ion $\overset{-}{Cl}$ n'est pas un atome Cl. C'est un atome Cl chargé d'électricité, pour éliminer cette charge électrique il faut lui fournir du travail. Et la charge électrique suffit à faire varier notablement les propriétés de l'atome. L'atome Cu est rouge, l'ion $\overset{++}{Cu}$ est bleu, l'atome Fe est gris, l'ion $\overset{++}{Fe}$ vert, l'ion $\overset{+++}{Fe}$ jaune. L'ion $\overset{--}{MnO^4}$ est vert (manganates), l'ion $\overset{-}{MnO^4}$ est rouge (permanganates). Un ion $\overset{+}{K}$ n'a précisément pas la faculté de décomposer l'eau comme un atome K.

Une autre objection liée avec la précédente, c'est celle de la source où se prend l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule. Quand on effectue la combinaison

$$H + Cl = HCl,$$

il se dégage 22 000 cal. (9 362 kgrm.) et si la réaction s'effectue en sens inverse, il faut fournir cette même quantité d'énergie.

En combinaison l'hydrogène et le chlore, renferment donc une quantité d'énergie inférieure à celle qu'ils renferment à l'état d'éléments. La dissociation en ion a pour résultat une nouvelle perte de chaleur (3 000 cal.) de telle sorte qu'au point de vue énergétique les ions sont encore à un degré inférieur. La séparation a lieu par le fait que les ions font pour ainsi dire des dettes d'énergie, dettes qui seront payées par l'annulation de leurs charges électriques. L'ion $\overset{+}{K}$ ne possède donc plus assez d'énergie pour décomposer l'eau.

On peut calculer de diverses façons la tonalité thermique correspondant à la dissociation. En général elle est positive, c'est-à-dire qu'il y a dégagement de chaleur ; on connaît cependant des chaleurs de dissociation négative. Arrhénius (*Zeits. ph. Ch.*, IV, 96) indique les valeurs suivantes :

Acide acétique.	— 28 calories
» propionique	183 »
» butyrique	427 »
» fluorhydrique	3 200 »

La tonalité thermique négative indique que les ions renferment une quantité d'énergie supérieure à celle des atomes « unis », mais naturellement toujours inférieure à celle des atomes libres [2].

Pour passer à l'état d'ion un atome donné doit donc perdre une certaine quantité d'énergie. Plus un atome perd d'énergie en formant une combinaison chimique, plus il lui est facile de passer ensuite à l'état d'ion. Il en résulte que les composés chimiques les plus « stables », c'est-à-dire formés avec le plus grand dégagement de chaleur, sont aussi ceux qui se dissolvent électrolytiquement avec la plus grande facilité. Le chlorure de phosphore n'est presque pas dissocié, le chlorure de potassium l'est très fortement et l'on a en effet :

$$K + Cl = KCl + 104\,600 \text{ Cal.}$$
$$1/3\,P + Cl = 1/3\,PCl^3 + 25\,100 \text{ Cal.}$$

On a fait aussi à la loi de Faraday une objection reprise de Berzélius à qui elle était pardonnable (1843) mais qui prouve aujourd'hui une ignorance singulière des principes physiques les plus élémentaires : Chaque équivalent-gramme de tout électrolyte 58,5 gr. NaCl et 74,5 gr. KCl, par exemple, est précipité par la même quantité d'électricité — 96 540 coulombs — bien que les chaleurs de formation en soient très différentes ; dans notre exemple ces chaleurs sont de 105 600 et de 97 600 calories. C'est le raisonnement de quelqu'un qui s'étonnerait qu'une pierre produise des effets variables avec la hauteur de laquelle elle tombe. La quantité d'électricité de 96 540 coulombs doit être portée dans un cas à la tension de 4,61 volts, dans l'autre de 4,23 volts. Les quantités d'énergie 4,61 × 96 540 volts cou-

---

(1) Cf. Immerwahr. — *Zeits. anorg. Ch.* XXIV, 269 ; *Zeits f. Elek.* VII, 477, 625. — Herschkowitsch, *Zeits. ph. Ch.* XXVII, 122.

(2) Quand l'hydrogène, H^2, passe en solution aqueuse à l'état d'ion la tonalité thermique est :

$$H^2Aq = 2\overset{+}{H} - 2\,550 \text{ calories.}$$

D'après Wiedemann la chaleur de formation de l'hydrogène est :

$$2\,H = H^2 + 126\,000 \text{ calories environ.}$$

Si nous faisons abstraction des chaleurs de dissolution, peu différentes pour l'atome et pour la molécule, il reste :

$$HAq = \overset{+}{H}Aq + 62\,450 \text{ calories.}$$

On suppose, il est vrai, dans ce calcul qu'on peut prendre la tonalité thermique égale à la variation d'énergie libre.

lombs et 4,23 × 96 540 volts-coulombs calculés en calories représentent 106 500 et 97 750 calories, valeurs concordant très bien avec celles données ci-dessus.

Si le travail fourni par le courant ne correspond pas exactement aux chaleurs de combinaison, cela provient de ce qu'ici nous mesurons la variation d'énergie libre et là la variation d'énergie totale, variations qui ne sont point identiques. C'est ainsi que quelques réactions donnent les résultats suivants (Klein. *Zeits ph. Ch.*, XXXVI, 360).

Transformation de $PbCl^2$ en $PbBr^2$	Tonalité thermique . . .	= 3 560 calories
	Variation d'énergie totale	= 305 »
Transformation de $PbCl^2$ en $PbSO^4$	Tonalité thermique . . .	= 2 480 »
	Variation d'énergie totale	= 2 418 »

Les éléments galvaniques donnent aussi des quantités d'énergie différentes, tantôt plus grandes, tantôt plus petites que celles qui correspondraient à la tonalité thermique des réactions qui s'y passent. Certains processus chimiques aussi présentent une tout autre marche suivant que l'on tient compte des variations d'énergie transformable en travail au cours du processus ou que l'on se borne au calcul des tonalités thermiques d'après le principe de Berthelot du dégagement maximum de chaleur.

Lorsqu'un ion est déjà chargé de sa quantité d'électricité, les chocs électrostatiques des quantités d'électricité de même nom provoquent une certaine résistance. La séparation du deuxième ion $\overset{+}{H}$ des acides bibasiques s'effectuera donc moins facilement que celle du premier. Les charges semblent, du reste, localisées au point de séparation. En tout cas c'est ce que fait penser le cas des acides fumariques et maléiques. Chez le premier la seconde dissociation se fait plus facilement que chez le second, or les deux carboxyles de l'acide fumarique sont plus éloignés que ceux de son stéréoisomère (Ostwald. *Zeits. ph. Ch.* IX, 553). Les ions polyvalents, c'est-à-dire les ions qui peuvent prendre diverses charges électriques, ont, pour la même raison une tendance à passer à l'état de plus faible valence. Si l'on fait plonger dans une solution ferreuse deux électrodes de fer réunies par un conducteur et qu'on place dans leur voisinage un morceau de chlorure ferrique, les ions $\overset{+++}{Fe}$ cèdent une charge et il passe en solution du fer ferreux, (Küster. *Zeits. f. Elek*, III, 383).

Les ions verts des manganates (K^2MnO^4) se transforment facilement en ceux du permanganate, le groupe $\overset{--}{MnO^4}$ perdant une charge, (Ostwald. *Zeits. ph. Ch.*, IX, 553). Cela peut se produire de telle sorte que cette charge soit cédée à l'oxygène de l'air et qu'il se forme des ions $\overset{-}{OH}$.

$$O^2 + 2\,H^2O = 2\,H^2O^2$$

$$2\,\overline{\overline{MnO^4}} + H^2O^2 = 2\,\overline{MnO^4} + 2\,\overline{OH}.$$

On rapporte aussi à l'effet électrostatique des charges des ions l'électrostriction de l'eau, c'est-à-dire la diminution de volume qu'y produit la dissolution d'un électrolyte (Nernst et Drude. *Zeits. ph. Ch.*, XV, 79). Les non électrolytes se dissolvent à peu près sans contraction dans l'eau. Mais le volume apparent des électrolytes en solution est toujours inférieur à celui qu'ils occupent à l'état fondu et cela d'autant plus que leur degré de dissociation est plus élevé. Cette contraction ne porte pas sur le sel mais sur l'eau. Elle est souvent, en effet, supérieure au volume du sel, de sorte que la dissolution occupe un espace moindre que l'eau qui a servi à la préparer.

Le tableau suivant indique les volumes moléculaires de quelques corps en solution aqueuse et à l'état fondu (φ) d'après les mesures de Kohlrausch et Hallwachs (*Wied. Ann.* L, 119, LIII, 14, LVI, 185).

Il en résulte :

1° Le volume du sucre de canne est à peu près constant;

2° Le volume des électrolytes en solution est plus petit que (φ) et cela d'autant plus que la dissociation est plus intense.

Normalité	Sucre de canne	NaCl	1/2 $ZnSO^4$	PO^4H^3
0,00125	208,7	—	— 6,2	—
0,01	209,5	16,2	— 4,6	39,8
0,1	209,8	16,6	— 2,6	44,0
1	211,5	18,0	+ 0,9	46,6
3	215,9	19,8	+ 3,7	47,7
φ	215	27	23	52

Chose singulière, pour tous les électrolytes binaires (type KCl) l'électrostriction est à peu près la même ; elle est, d'après Fanjung (*Zeits. ph. Ch.*, XIX, 673) et Tammann (*Zeits. ph. Ch.*, XVI, 139), de 10 centimètres cubes pour un litre de solution normale. Cette contraction correspond à une pression de 200 à 300 atmosphères.

Cette contraction peut provenir du dédoublement des molécules polymérisées qui seraient identiques aux molécules de glace en molécules simples (Röngten, *Wied. Ann.*, XLV, 91). Van der Waals (*Zeits ph.*

Ch., XIII, 713), Ramsay, Shields et Aston (*Zeits. ph. Ch.*, XII, 433, XV, 106, 97) ont prouvé à l'évidence qu'il existe dans l'eau des molécules $(H^2O)^2$ ou $(H^2O)^4$. Mais on ne connait pas encore dans quelle proportion cette polymérisation existe. Van Laar l'estime à 80 %₀ (*Zeits. ph. Ch.*, XXXI, 1), Witt à 50 % (*Ofvers. Forhdlg. Svensk. Akad.*, **1900**, 63). Une molécule-gramme de glace occupe 8,44 cm. de plus qu'une molécule d'eau, une pression externe doit donc dédoubler les premières. C'est ce qui explique l'observation de Cohen (*Wied. Ann.*, XLV, 666) que la viscosité de l'eau diminue quand la pression externe augmente.

La constante diélectrique de la glace est 2,3 ; celle de l'eau 80. S'il existe réellement une relation entre cette constante et le nombre d'ions, l'accroissement anormal du degré de dissociation avec la température trouverait son explication dans la décomposition des molécules polymerisées.

On pourrait aussi considérer la contraction du volume non comme résultant de l'action électrostatique des charges des ions, mais comme provenant d'une addition d'eau aux ions, ce phénomène détruirait l'équilibre entre les molécules simples et polymérisées et provoquerait la dissociation d'une partie de ces dernières.

Ce fait est assez vraisemblable. Ostwald a signalé l'identité fréquente de coloration des ions et des sels en cristaux hydratés. Ciamician (*Zeits. ph. Ch.*, VI, 403),Van der Waals (*Zeits. ph. Ch.*, VIII, 215) et Van Laar (*Zeits. ph. Ch.*, X, 242) arrivent au même résultat en se basant sur des combinaison théoriques. Euler (*Wied. Ann.*, LXIII, 273) a montré que la vitesse des molécules qui diffusent est régie par la loi de Bunsen qui dit que la constante de diffusion est inversement proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire. Les recherches de Hufner (*Wied. Ann.*, LX, 134) sur les halogènes confirment aussi ce fait, comme le montre le tableau suivant :

Corps	Solution	Constante de diffusion D	$\sqrt{\text{poids moléculaire M}}$	$D\sqrt{M}$
Cl^2	Eau	1,22	8,4	10,2
Br^2	Eau	0,8	12,6	10,1
I^2	Eau	(0,5)	16	(8)
Br^2	Benzène	1,75	12,6	22,1
I^2	Benzène	1,41	16	22,6
Br^2	Tétrachlorure de carbone	3,11	12,6	39,2
I^2	Tétrachlorure de carbone	2,55	16	40,8

A ce point de vue, on constate que les ions des trois halogènes se transportent dans l'eau avec des vitesses à peu près égales. On explique ce fait en admettant une addition de molécules d'eau aux ions, ce qui égalise les poids moléculaires et par suite la faculté de diffusion (Hüfner, Euler).

Il existe aussi une observation de Carrara (*Gazz. chim. ital.*, XXVI, 1, 119) en faveur de cette hydratation. Dans l'eau les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ ont des vitesses exceptionnellement grandes, probablement parce qu'ils ne s'additionnent pas d'eau d'hydratation. Cette différence doit disparaître dans l'alcool méthylique, par exemple ; or, c'est bien, en effet, le cas. Les ions $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ paraissent s'additionner des molécules d'alcool, car il se produit une électrostriction (Carrara et Lévi, *Gazz. chim.*, XXX, 2, 197). On trouvera dans le tableau suivant les vitesses de migration dans l'alcool et dans l'eau.

Ion	Eau	Alcool	Ion	Eau	Alcool
K	70,6	46,1	Cl	70,2	49,5
Na	49,2	37,3	Br	73	50,2
AzH^4	70,4	46,8	I	72	52,4
H	325	85,5	OH	170	32

V. — Applications de la théorie de la dissociation

Et maintenant nous sommes fondés à nous poser la question suivante : Dans quelle mesure l'hypothèse de la dissociation a-t-elle accru nos connaissances sur la nature des solutions et sur les phénomènes qui s'y produisent ? En quoi est-elle plus féconde que l'ancienne théorie d'après laquelle on considérait les molécules comme intactes ?

Tout d'abord les propriétés physiques et chimiques des corps en solution sont mises en lumière si nous les considérons, comme l'a fait Arrhénius (*Zeits. ph. Ch.*, I, 631), comme la somme des propriétés des ions. Les combinaisons chlorées BrCl, SCl^2, PCl^3, CCl^4, C^6H^5Cl se comportent de façons très différentes, alors que ce n'est pas le cas pour KCl, $BaCl^2$, $FeCl^3$, AzH^4Cl qui sont toutes précipitées par $AgAzO^3$. La théorie de la dissociation, se basant sur la conductibilité électrique, nous apprend que les composés chlorés du premier groupe ne renferment pas d'ions $\overset{-}{Cl}$, alors que les sels du second groupe

sont précipités par le nitrate d'argent parce que c'est là une propriété de l'ion $\overset{-}{\text{Cl}}$ et non pas du chlore en général.

La coloration bleue des solutions de CuSO^4 est due au fait que les ions $\overset{++}{\text{Cu}}$ sont colorés en bleu, cette coloration se produira partout ou il se trouvera des ions $\overset{++}{\text{Cu}}$, dans le nitrate, l'acétate, etc. Dans les cyanures doubles de cuivre et de potassium il n'existe pas, ou pour ainsi dire pas, d'ions $\overset{++}{\text{Cu}}$, le cuivre est à l'état d'ions $\overset{--}{\text{Cu(CAz)}}{}^4$, comme l'a montré Hittorf. Les solutions de ce composé ne sont donc pas bleues. En solution concentrée le chlorure cuivrique est très peu dissocié, il présente alors la couleur vert-jaune de la molécule CuCl^2. Si l'on dilue la solution, la dissociation se produit et le liquide se colore en bleu. Si l'on fait rétrograder la dissociation en chauffant ou en ajoutant un électrolyte renfermant beaucoup d'ions $\overset{-}{\text{Cl}}$ (fait que nous expliquerons plus loin), la coloration vire de nouveau au jaune-vert. Dans les dissolvants peu dissociants, où la molécule reste intacte, la coloration est celle de la molécule CuCl^2, jaune dans l'uréthane, jaune-vert dans l'acétone, vert clair dans l'alcool (Ley, *Zeits. ph. Ch.*, XXII, 77).

Le chlorure cobaltique se comporte de même, l'ion $\overset{++}{\text{Co}}$ est rouge, la molécule CoCl^2 est bleue. La solution diluée est rose, la solution aqueuse concentrée ou chaude et la solution alcoolique sont bleues. La préparation des encres sympathiques repose sur la transformation de l'hydrate rouge CoCl^2, $6\,\text{H}^2\text{O}$ en chlorure anhydre bleu CoCl^2.

Par des mesures spectrophotographiques, Ostwald (*Zeits. ph. Ch.*, IX, 579) a montré que les solutions diluées des ions colorés présentent toujours la même coloration lorsqu'elles renferment le même nombre des mêmes ions. Et l'on ne peut attribuer la non influence du cation qu'au fait qu'anion et cation sont séparés et indépendants dans l'espace quand on considère, d'autre part, l'influence des groupes additionnels sur un groupe chromophore.

L'absorption peut aussi avoir lieu dans l'ultra-violet et être ainsi inappréciable à la vision directe. Soret (*C. R.*, LXXXVI, 710) avait reconnu avec étonnement que tous les nitrates dissous présentent un spectre entre les raies Cd_{12} et Cd_{18} alors que ce n'est pas le cas pour les éthers nitriques ; c'est que ces derniers, non conducteurs, ne renferment pas d'ions $\overset{-}{\text{AzO}^3}$.

A ce sujet, Ostwald (*Zeist. ph. Ch.*, II, 78) a pu établir une preuve intéressante. La solution de K^2CrO^4, soit de l'ion $\overset{--}{\text{CrO}^4}$ est jaune, celle de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, soit de l'ion $\overset{--}{\text{Cr}^2\text{O}^7}$ est orange. Or l'acide chromique H^2CrO^4 a la même coloration que $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ et non, comme cela paraîtrait logique au premier abord, que K^2CrO^4. C'est qu'en fait la solution de cet acide renferme des ions $\overset{--}{\text{Cr}^2\text{O}^7}$ comme l'ont prouvé les mesures cryoscopiques d'Ostwald.

Si la dissociation n'est pas complète il y a addition des propriétés de la molécule et des ions ; c'est-à-dire qu'on ne peut prédire les propriétés de la dissolution en connaissant celles des ions que pour les solutions étendues.

Pour celles-ci le principe de l'additivité a été partout brillamment vérifié, pour le pouvoir rotatoire, l'indice de réfraction et la densité comme pour la dilatation des solutions.

Plus importante pour la chimie pratique est l'additivité des propriétés chimiques. C'est ainsi qu'on peut prévoir à coup sûr que toute solution renfermant des ions $\overset{-}{\text{Cl}}$ donnera, avec le nitrate d'argent, ou plus exactement avec les ions $\overset{-}{\text{Ag}}$; un précipité de chlorure d'argent. Cette précipitation est liée à la condition de présence des ions $\overset{-}{\text{Cl}}$, elle ne se fera donc que dans les solutions des chlorures qui se dissocient, c'est-à-dire qui conduisent l'électricité. Le nitrate d'argent produit un trouble dans une solution alcoolique de bromure d'isopropyle qui renferme encore quelques ions $\overset{-}{\text{Br}}$, ce trouble est plus faible dans les solutions de bromure d'éthyle, nul dans celles de bromobenzène et cela concorde avec les conductibilités respectives de ces solutions (Noyer et Blanchard, *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXII, 726. *Zeits. ph. Ch.*, XXXVI, 1).

Cette relation entre la décomposition des corps et leur conductibilité, relation que Hittorf (*Pogg. Ann.*, CVI, 337) défendait énergiquement, est encore plus évidente chez les acides et les bases dont le degré de dissociation est infiniment plus variable que celui des sels. Pour les acides le nombre d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ mesure l'avidité. L'acide chlorhydrique en solution chloroformique ne conduit pas, il n'attaque pas non plus le carbonate neutre ni le carbonate acide de sodium. En ajoutant de l'eau il se produit une vive réaction. Sans l'hypothèse de la dissociation ce phénomène est tout simplement inexplicable.

C'est Ostwald (*Journ. pr. Ch.*, XXX, 39, XXXI, 433. *Zeits. ph. Ch.*, III, 170 et 480) qui s'est surtout occupé de déterminer l'acidité des acides d'après leur conductibilité. Dans le tableau suivant, on a réuni l'acidité, c'est à dire le nombre des ions $\overset{+}{\text{H}}$ actifs, calculée d'après la conductibilité (L), d'après l'action

catalytique sur l'acétate de méthyle (M) et sur l'inversion du sucre (R). On a pris partout comme égale à 100 comme type l'acidité de l'acide chlorhydrique :

Acide	L	M	R
HCl	100	100	100
$HAzO^3$	99,6	92	100
H^2SO^4	65,1	73,9	73,2
$(COOH)^2$	19,7	17,6	18,6
$CH^2(COOH)^2$	3,10	2,87	3,08
$C^3H^4.(OH)(COOH)^3$	1.66	1,62	1,73
CCl^3COOH	62,3	68,2	75,4
$CHCl^2COOH$	25,3	23,0	27,1
$CH^2ClCOOH$	4,90	4.30	4,84
CH^3COOH	0,424	0,345	0,400

Il n'existe pas une concordance absolue entre ces chiffres, cela provient soit d'erreurs expérimentales, soit de l'influence de l'anion. Mais on reconnaît néanmoins nettement le parallélisme entre la conductibilité et l'acidité, surtout dans la série de l'acide acétique et de ses dérivés chlorés.

Notons aussi que ce n'est pas la constante K de dissociation des acides, appelée aussi constante d'affinité mais approximativement sa racine carrée (lorsque α est petit) qui mesure la force de l'acide. L'ignorance de ce fait a déjà fait commettre beaucoup d'erreurs.

Nous répétons aussi expressément que nous ne parlons que des réactions qui se passent entre ions. Les partisans de la théorie de la dissociation n'ont jamais prétendu qu'il ne puisse se passer de réaction qu'entre ions. Ce sont leurs adversaires qui, par ignorance ou erreur, l'ont supposé. Beaucoup d'oxydations se produisent par action de la molécule O^2, de même il n'y a pas de réaction entre ions lors de l'addition de HCl aux acides non saturés. D'une façon générale les réactions entre ions sont instantanées, les réactions entre molécules ont une certaine durée. Mais il peut aussi se faire que les réactions entre ions soient lentes, c'est le cas si elles dépendent de la formation primaire d'ions à partir de molécules.

Nous avons incidemment signalé le fait que la présence simultanée de deux électrolytes dans le même dissolvant peut influer sur leurs degrés respectifs de dissociation. Pour étudier de plus près cette question, abordée d'abord par Arrhénius (*Wied. Ann.*, XXX, 51, *Zeits ph. Ch.*, II, 184 V, 1) nous rappellerons tout d'abord la loi des masses telle que nous l'avons appliquée au processus de la dissociation :

$$\text{(I)} \qquad K_1c_0 = K_2c_1c_2,$$

dans cette équation c_0 est le nombre des molécules non dissociées, c_1 et c_2 les concentrations des deux sortes d'ions formés. Dans le cas d'un seul électrolyte binaire KCl, par exemple, $c_1 = c_2$, c'est-à dire qu'il y a autant d'ions $\overset{+}{K}$ que d'ions Cl. Mais ajoutons à cette solution du chlorure de sodium qui forme aussi des ions $\overset{-}{Cl}$ nous aurons, de ce chef, c_3 ions $\overset{+}{Cl}$ et c_3 ions $\overset{-}{Na}$ en solution. Or, pour la reformation des molécules KCl a partir des ions libres, il est indifférent que les ions $\overset{-}{Cl}$ proviennent du KCl ou du NaCl solubilisés au début. La quantité des ions $\overset{-}{Cl}$ augmentant l'équilibre entre les molécules KCl et les ions est modifiée et cela de telle façon que la dissociation de la molécule KCl doit décroître. L'isotherme de dissociation devient, en effet ;

$$\text{(II)} \qquad K_1c_0 = K_2c_1(c_2 + c_3),$$

où c_0, c_1 et c_2 ont pris d'autres valeurs que dans l'équation (I), tandis que les constantes ont, à très peu de chose près, conservé leur valeur. La dissociation du deuxième électrolyte, dans ce cas le chlorure de sodium, décroît aussi du fait du premier.

D'après cela, on comprend immédiatement que le degré de dissociation du chlorure de potassium en solution à un titre donné sera modifié par addition : 1°) de tous les électrolytes renfermant des ions $\overset{-}{Cl}$ 2°) de tous les électrolytes renfermant des ions $\overset{-}{K}$. La présence des autres sels, du nitrate de soude, par exemple, est sans aucune influence.

Il n'est, en général, pas facile de calculer dans quelle mesure la dissociation rétrograde à cause de l'action réciproque sur le second électrolyte. Mais en faisant abstraction de cette action réciproque, on voit que ce sont les électrolytes peu dissociés pour lesquels une addition donnée d'un second électrolyte aura le plus d'action. L'acétate de soude en solution normale est dissocié à 53 %. Pour abaisser cette dissociation à la moitié de sa valeur initiale il faut ajouter du chlorure de sodium de façon à rendre la solution à peu près double normale en Na. On obtiendra le même résultat sur une solution normale d'acide acétique dissociée à 0,4 % en la rendant 0,006 N en HCl.

Nous avons vu une application de la dissociation quand nous avons parlé des variations de coloration des solutions. Une application beaucoup plus importante est la théorie des indicateurs employés pour les titrages.

Le tournesol est un acide faible dont la molécule est rouge et l'anion bleu. A l'état pur il est faiblement dissocié et présente une couleur mixte résultante de celles de la molécule et de l'anion. Ajoutons des ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$, c'est-à-dire un acide pas trop faible, la dissociation décroît et les ions bleus disparaissent. L'acide carbonique est trop faible pour pouvoir influencer l'acide du tournesol, ce corps ne peut donc servir d'indicateur pour l'acide carbonique. On peut encore titrer facilement l'acide acétique, mais ajoutons une forte proportion d'acétate de soude, c'est-à-dire d'ions $\overset{-}{\mathrm{CH^3COO}}$, nous diminuerons la dissociation de l'acide acétique et le virage cesse d'être net parce qu'il y a trop peu d'ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$ en solution.

En ajoutant un alcali nous formons le sel de l'acide du tournesol. Comme tous les sels, même ceux des acides très faibles, sont fortement dissociés, nous obtenons immédiatement la couleur bleue de l'anion.

La phénolphtaléine est beaucoup plus faiblement acide que le tournesol, aussi les quelques ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$ fournis par l'acide carbonique peuvent-ils déjà faire rétrograder la dissociation et faire disparaître la coloration rouge des anions.

Le méthylorange, par contre, est un acide relativement fort, la molécule est rouge et les ions jaunes. Dans ce cas les seuls acides forts sont actifs, l'acide acétique déjà se titre mal, en particulier si la solution contient de l'acétate.

Pour les mêmes motifs l'acide carbonique mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de sodium peut être titré avec la phénolphtaléine et non avec le méthylorange.

La cyanine est un indicateur basique dont la molécule est bleue et l'ion incolore. Ce que nous avons dit des indicateurs acides s'applique, *mutatis mutandis*, à ce cas.

Nous reverrons encore quelques points de ce sujet en parlant de l'hydrolyse. Bornons-nous, pour le moment, au fait que les acides dibasiques (et polybasiques) séparent moins facilement le deuxième ion $\overset{+}{\mathrm{H}}$ que le premier. C'est pour cela que si l'on ne peut titrer H^2CO^3 avec le méthylorange ou le tournesol, la phénolphtaléine ne le titre que comme acide monobasique. L'acide phosphorique se comporte comme un acide monovalent avec le méthylorange et divalent avec la phénolphtaléine, etc.

Une autre application, importante pour l'analyse, de l'influence réciproque des ions a été signalée par Nernst (*Zeits. ph. Ch.*, IV, 372). C'est l'abaissement de solubilité d'un électrolyte produit par addition d'une certaine quantité de l'un de ses ions. Une solution est saturée lorsqu'elle est en équilibre avec le sel solide, lorsqu'il passe en solution autant de molécules salines qu'il s'en dépose par cristallisation dans le même temps. Une solution saturée a un degré de dissociation déterminé, elle renferme une quantité déterminée c_o de molécules entières. Cette quantité est donnée par l'isotherme :

$$c_o = \frac{K_2}{K_1} c_1 c_2,$$

elle est donc liée, non au nombre des ions, mais à leur produit.

Ce produit doit donc avoir une valeur constante pour chaque solution saturée et qui ne peut être dépassée, si nous cherchons à l'augmenter une partie du sel doit se précipiter.

Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution saturée de chlorure de sodium, on augmente le nombre des ions $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$. Le produit (ions $\overset{+}{\mathrm{Na}}$) × (ions $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$) tend à dépasser la valeur qu'il avait dans la solution saturée. Comme cela ne peut être, il se précipite du chlorure de sodium NaCl jusqu'à ce que, grâce à la diminution des ions $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ et $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$, le produit ait repris sa valeur primitive. Comme exemple nous citerons aussi le cas de la précipitation du chlorure de plomb $PbCl^2$ et du chlorate de potassium $KClO^3$ de leurs solutions saturées par addition de chlorure de potassium KCl. Ce sel agit une fois par ces ions $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$, l'autre fois par ses ions $\overset{+}{\mathrm{K}}$. Les chiffres suivants, empruntés à Touren (*C. R.*, CXXX, 908) indiquent les teneurs normales en KCl et $KClO^3$ des solutions saturées du mélange de ces sels :

KCl	$KAzO^3$	KCl	$KAzO^3$
0	3,217	3,70	1,805
0,66	2,853	3,93	0,902
1,35	2,510	4,07	0,318
3,04	1,946	4,18	0

Ce phénomène est surtout important pour les sels très peu solubles employés pour précipiter certains ions. Le chlorure d'argent est encore relativement soluble, sa solution saturée est 0,00001 N. environ. Pour effectuer une précipitation complète on ajoute un excès de réactif — c'est à-dire des ions $\overset{+}{\mathrm{Ag}}$ ou des ions $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ —. D'après Hoitsema (*Zeits. ph. Ch.*, XX, 272) il suffit que la solution soit 0,001 N en ions $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ pour abaisser à 0,000 0001 N la solubilité du chlorure d'argent.

La détermination de ces solubilités par les méthodes ordinaires de la chimie, évaporation et pesée, n'est évidemment pas possible.

Nous avons vu que l'on peut employer à cet effet la mesure des différences de potentiel au contact. Mais les méthodes par détermination de la conductibilité, indiquées par Kohlrausch et Rose (*Zeits. ph. Ch.*, XII, 234) et par Hollemann (*Zeits ph. Ch.* XII., 125) sont infiniment plus simples et plus commodes. Si l'on admet qu'à ces dilutions les sels sont complètement dissociés, la conductibilité mesure directement la concentration du sel. Or nous pouvons calculer la conductibilité λ_∞ d'une solution normale totalement dissociée à partir des constantes spécifiques de ses ions. Nous avons, par exemple, Ag = 55,7 Cl = 65,9 d'où AgCl = 121,6. Une solution saturée de AgCl présente la conductibilité 0,00124 elle est donc $\frac{0{,}00124}{121{,}6} = 0{,}00001$ N, elle contient donc 0,00143 gr. AgCl par litre.

Le tableau suivant indique les solubilités de quelques sels insolubles importants étudiés par Kohlrausch (*Sitzungsber. Berl. Akad.*, **1897**, 90). Les chiffres représentant la normalité des solutions :

AgCl	0,000011	1/2 $PbBr^2$	0,02
AgBr	0,000002	1/2 PbI^2	0,002
AgI	0,0000006	1/2 $Pb(IO^3)^3$	0,00005
AgOH	0,001	1/2 $Pb(OH)^2$	0,0004
1/2 Ag^2SO^4	0,020	1/2 $PbSO^4$	0,00015
1/2 Ag^2CrO^4	0,00008	1/2 $PbCrO^4$	0,0000006
1/2 Ag^2CO^3	0,0001	1/2 PbC^2O^4	0,000006
1/2 $PbCl^2$	0,05	1/2 $PbCO^3$	0,00001

Citons encore :

1/2	Ba	Sr	Ca
SO^4	0,000010	0,000600	0,015000
C^2O^4	0,000330	0,000270	0,000045
CO^3	0,000110	0,000070	0,000130

On précipitera donc le baryum à l'état de sulfate, le strontium de carbonate et le calcium d'oxalate.

La précipitation des sels métalliques à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire par les ions $\overset{--}{\mathrm{S}}$, est aussi une application intéressante de ces théories. Les sulfures très peu solubles (Pb Ag, Hg) sont précipités déjà de leurs solutions acides, car leur produit de solubilité est si faible qu'il suffit pour cela de quelques ions $\overset{--}{\mathrm{S}}$ qui subsistent bien que la dissociation de H^2S soit fortement réduite par la présence des ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$ de l'acide. Plus il y a d'ions $\overset{--}{\mathrm{S}}$, c'est-à-dire moins la solution est acide, plus faible sera le second facteur du produit des ions, celui des cations, et plus complète la précipitation. Le sulfure de cuivre est relativement soluble il n'est donc pas précipité en solution fortement acide.

Le sulfure de zinc est encore plus soluble. Il n'est pas précipité en solution fortement acide, mais bien en solution acétique, surtout en présence d'acétate de soude. C'est à peu près la même chose pour le sulfure de fer, il n'est pas précipité en solution acétique, mais un excès d'acétate de soude le précipite.

Le sulfure de manganèse est encore plus soluble. Les ions $\overset{--}{\mathrm{S}}$ formés par H^2S seul ne sont pas en nombre suffisant, il faut les rendre plus nombreux en employant, au lieu de l'acide libre, le sulfure d'ammonium qui est fortement dissocié.

On trouve les mêmes relations dans la précipitation des carbonates. L'acide carbonique libre ne fournit que peu d'anions, mais ils sont cependant en quantité suffisante pour précipiter le plomb de sa solution d'acétate. Par contre, on ne précipite pas de carbonate de plomb en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une solution d'azotate de plomb. La raison en est la suivante. Dans la solution d'acétate, il reste après précipitation des ions $\overset{-}{(CH^3CO^2)}$ et des ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$ (provenant de H^2CO^3) qui se combinent en grande partie pour former des molécules CH^3COOH non dissociées, cet acide étant un acide faible. Au contraire, dans la solution de nitrate, l'acide nitrique reste dissocié en ions $\overset{-}{AzO^3}$ et $\overset{-}{\mathrm{H}}$. Ces derniers empêchent l'acide carbonique de fournir des ions $\overset{--}{CO^3}$, de sorte qu'on ne dépasse pas la valeur du produit de solubilité pour le carbonate de plomb. De même, l'acide carbonique libre précipite du carbonate de calcium des solutions d'hydrate de chaux et non des solutions d'azotate de calcium.

La précipitation des hydrates est également intéressante. La soude précipite Ca $(OH)^2$ des solutions de sels calcaires, l'ammoniaque, qui ne fournit que peu d'ions $\overset{--}{\mathrm{OH}}$ ne produit pas de précipité. Par contre la magnésie, moins soluble que la chaux est précipitée par l'ammoniaque à moins qu'on ne réduise la dissociation de cette dernière base par la présence d'une forte quantité de AzH^4Cl. Quant à la baryte facilement soluble, on ne peut la précipiter que par la soude concentrée.

Le titrage du chlore, ou mieux des ions $\overset{-}{Cl}$ par la méthode de Volhard consiste à additionner le chlorure d'un peu de chromate de potassium et de précipiter ensuite au moyen des ions $\overset{+}{Ag}$. Dès que tout le chlorure d'argent est séparé il se produit une coloration rouge due au chromate d'argent Ag^2CrO^4. Ce fait s'explique si l'on considère la solubilité des deux sels. Pour le chlorure AgCl elle est de 0,00001, pour 1/2 du sel Ag^2CrO^4 de 0,00008, le produit de solubilité sera donc plus vite atteint pour AgCl que pour Ag^2CrO^4. Mais il faut éviter d'employer trop de chromate K^2CrO^4, car ce sel diminue la dissociation du chromate d'argent et pourrait le rendre moins soluble que le chlorure d'argent. Le virage se produirait alors trop tard, l'erreur qu'on commet ainsi peut atteindre plusieurs centièmes (Knuppfer, *Zeits. ph. Ch.*, XXVI, 966. Buchböck, *ibid.*, XXXIV, 233).

Comme expérience de démonstration on peut employer la réaction suivante : D'un mélange de KCl et de KI on précipite par $Pb(AzO^2)^3$ du PbI^2 jaune (1/2 PbI^2 = 0,002 tandis que 1/2 $PbCl^2$ = 0,05). Mais si le mélange renferme peu d'iodure de potassium et beaucoup de chlorure de potassium, il se précipite du chlorure de plomb blanc (Findlay, *Zeits. ph. Ch.*, XXXIV, 409).

A coté des diminutions de solubilité étudiées jusqu'ici, l'addition d'un second électrolyte peut souvent amener une augmentation de solubilité. Nous ne ferons que citer le cas des sels doubles qui repose sur un phénomène différent. Le cyanure double de potassium et d'argent ne doit pas être représenté par la formule KCAz. AgCAz mais bien par $KAg.(CAz)^2$ et il renferme non pas le cation $\overset{+}{Ag}$ mais l'anion $\overset{-}{Ag(CAz)^2}$, comme le montre l'étude des phénomènes de transport ; les propriétés sont donc totalement modifiées. Mais l'augmentation de solubilité peut se produire de la façon suivante. Si l'on ajoute à une solution de chaux un sel d'ammonium, du chlorure par exemple, les ions ci-dessous se trouvent en présence :

$$\overset{++}{Ca}, \quad \overset{-}{OH}, \quad \overset{-}{OH}, \quad \overset{+}{AzH^4}, \quad \overset{-}{Cl}.$$

comme AzH^4OH est peu dissocié, il ne peut pas subsister beaucoup d'ions $\overset{-}{OH}$ en présence des ions $\overset{+}{AzH^4}$, il en résulte donc la formation de AzH^4OH non dissocié. Le nombre des ions $\overset{-}{OH}$ est donc réduit et la valeur du produit $(\overset{++}{Ca})(\overset{-}{OH}.\overset{-}{OH})$ décroit. La chaux non dissoute peut donc entrer partiellement en solution. Le tableau suivant donne la solubilité de la chaux, en teneurs normales, pour des teneurs croissantes de AzH^4Cl (Noyer et Chapin, *Zeits. ph. Ch.*, XXVIII, 518).

AzH^4Cl	1/2 Ca(OH)	AzH^4Cl	1/2 Ca(OH)
0	0,02022	0,04352	0,03923
0,02176	0,02905	0,08703	0,05968

On s'explique de même que l'hydrate $Mg(OH)^2$ ne soit pas précipité par la soude NaOH en présence du chlorure d'ammonium AzH^4Cl ; que CH^3CO^2Ag et C^2O^4Ca se dissolvent dans $HAzO^3$ tandis que $CaSO^4$ et AgCl y sont insolubles, etc...

La théorie de la dissociation hydrolytique est aussi très importante pour la compréhension d'un grand nombre de phénomènes. Elle est, du reste, en relation avec la dissociation électrolytique. Pour éclaircir les phénomènes qui entrent en jeu nous allons étudier la neutralisation des acides par les bases.

Quand on mélange des solutions aqueuses de base et d'acide on exprime la réaction suivant l'ancien mode par

$$NaOH + HCl = NaCl + H.OH$$

par exemple.

En tenant compte de la dissociation à peu près totale en ions, nous écrirons :

$$\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H.OH.$$

L'eau n'étant pas dissociée, il faut l'écrire comme molécule. Les ions $\overset{+}{Na}$ et $\overset{-}{Cl}$ n'ont subi aucune modification ; la neutralisation se borne donc à la réaction :

$$\overset{-}{OH} + \overset{+}{H} = H.OH,$$

soit à la formation d'eau. La base et l'acide qu'on emploie pour la neutralisation sont indifférents, pourvu qu'ils soient totalement dissociés.

La neutralisation est toujours accompagnée de chaleur et, comme dans chaque cas c'est la même réaction qui s'effectue, la tonalité thermique doit être la même. C'est en réalité le cas, comme le montre le tableau suivant :

NaOH + HCl	13 750 calories	HCl + AzOH	13 750 calories
» + PBr	13 750 »	» + KOH	13 750 »
» + $HAzO^3$	13 700 »	» + 1/2 $Ba(OH)^2$	13 900 »
» + HIO^3	13 800 »	» + 1/2 Mg(OH)	13 850 »

Cette tonalité thermique de 13 750 est donc aussi la chaleur négative de dissociation de l'eau.

Or, toutes les bases et tous les acides ne sont pas complètement dissociés en leurs ions. Quand on neutralise de l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique, les ions $\overset{-}{OH}$ sont détruits par formation d'eau, la dissociation les remplace continuellement et la réaction continue. Mais les ions $\overset{+}{AzH^4}$ qui se forment par dissociation de AzH^4Cl finissent par influer sur la dissociation de l'ammoniaque restante. Il cesse de se former des ions $\overset{-}{OH}$ libres et le phénomène de neutralisation cesse avant que tout l'acide chlorhydrique soit neutralisé.

La dissociation des bases et des acides faibles correspond à une tonalité thermique déterminée, en général positive. Celle-ci s'ajoute à la constante 13 750 cal. et en augmente la valeur : D'un autre côté, la réaction n'étant pas complète, il se forme moins de 1 mol. H^2O et la chaleur de neutralisation proprement dite reste inférieure à 13750 Cal.. La tonalité thermique totale sera donc tantôt supérieure, tantôt inférieure à 13 750 Cal. suivant que la première ou que la seconde influence est prépondérante. C'est ainsi que nous aurons, pour des solutions normales :

$NaOH + HClO^3$	14 830	$NaOH + HCAz$	2 770
$NaOH + CHCl^2CO^2H$	14 830	$AzH^4OH + HCl$	12 200
$NaOH + HF$	16 270	$1/2\ Fe(OH)^2 + HCl$	10 700
$NaOH + CH^3CO^2H$	13 400	$1/2\ Ca(OH)^2 + HCl$	7 450
$NaOH + HOCl$	9 840		

Il n'est pas strictement juste de conclure d'une chaleur de neutralisation trop faible à une neutralisation incomplète, car la chaleur de dissociation peut aussi être négative ; cependant ce fait est rare et dans ce cas la tonalité thermique est faible.

Nous pouvons nous représenter comme il suit la neutralisation des bases et des acides faibles. En raison de la dissociation de l'eau il ne peut exister simultanément qu'un nombre déterminé d'ions $\overset{-}{OH}$ et $\overset{+}{H}$. Ce n'est pas la concentration de chaque espèce d'ions qui est fixe mais les produits de ses concentrations, comme cela résulte de l'isotherme de dissociation de l'eau. Les deux concentrations en ions OH et H correspondent à des quantités déterminées de base et d'acide libres, faibles si ceux-ci sont forts, mais pouvant devenir plus grandes par l'action du sel formé.

Or, si la réaction

$$\text{Base} + \text{Sel} = \text{Acide} + \text{Eau}$$

est, dans des circonstances données, incomplète, il s'établit un certain équilibre en ces quatre composants. Le même équilibre doit s'établir lorsque nous dissolvons dans l'eau le sel correspondant. Le sel en présence d'eau se décompose partiellement en base libre et en acide libre en quantités équivalentes. C'est ce phénomène qu'on nomme dissociation hydrolytique.

Si la base est forte et l'acide faible, il se formera peu d'ions $\overset{+}{H}$ et beaucoup d'ions $\overset{-}{OH}$, le produit du nombre de ces deux espèces d'ions étant déterminé et sitôt qu'il est atteint l'hydrolyse arrêtée. Dans le cas contraire le rapport des facteurs est inversé, le produit restant constant. L'eau elle-même ne fournit que peu d'ions dans ce cas, car les ions des électrolytes réduisent sa dissociation.

Nous obtenons ainsi des solutions salines qui renferment tantôt plus d'ions $\overset{-}{OH}$, tantôt plus d'ions $\overset{+}{H}$ que l'eau pure et qui présentent, par conséquent tantôt une réaction alcaline (KCAz) tantôt une réaction acide ($FeCl^3$), sans qu'il existe un excès de base libre ou d'acide libre.

D'après ce que nous avons dit, on conçoit sans autre développement qu'il existe une relation entre le degré d'hydrolyse et le degré de dissociation de l'acide, de la base et de l'eau. La dissociation électrolytique a aussi son influence, de même que nous avons vu l'influence de AzH^4Cl sur la dissociation de AzH^4OH. L'hydrolyse est d'autant plus intense que l'acide et la base sont plus faibles et que le sel formé et l'eau sont plus dissociés. Par un calcul simple on trouve la relation qui existe entre la constante K_0 d'hydrolyse et les constantes de dissociation électrolytique K_1 de l'acide, K_2 de la base, K_3 du sel et K_4 de l'eau :

$$K_0 = \frac{K_3 K_4}{K_1 K_2},$$

Il en résulte que nous pouvons diminuer l'hydrolyse en abaissant le degré de dissociation électrolytique du sel. Une solution de $HgCl^2$ est décomposée hydrolytiquement en HCl et $Hg(OH)^2$. La base étant faible et l'acide fort, il y a en solution plus d'ions $\overset{+}{H}$ que d'ions $\overset{-}{OH}$ et la réaction est nettement acide, bien que la base existe en quantité équivalente à l'acide. Une addition modérée de sel marin n'aura pas d'influence sur l'acide chlorhydrique, elle fait cependant disparaître la réaction acide par influence sur $HgCl^2$.

Le degré d'hydrolyse peut être mesuré expérimentalement par toutes les méthodes qui permettent de reconnaître les ions libres $\overset{+}{H}$ et $\overset{-}{OH}$ sans les détruire, par exemple la catalyse de l'acétate de méthyle, l'inversion du sucre, etc. On trouvera ci-dessous le degré de dissociation électrolytique de quelques

sels d'après les mesures de Shields (*Zeits. ph. Ch.*, XII, 167), Walker (*Zeits. ph. Ch.*, XXXII, 137), Bruner (*Zeits. ph. Ch.*, XXXII, 133), Ley (*Berl. Ber.*, XXX, 2192) et Kahlenberg, Davis et Fowler (*Journ. Am. Chem. Soc.*, **1893**, 1).

Solution 0,1 N à 25°	KCAz	1,12	%
	Na^2CO^3	3,17	»
	KC^6H^5O	3,05	»
	$Na^2B^4O^7$	0,5	»
	$NaCH^3CO^2$	0,008	»
	$FeCl^3$	10	»
	$AlCl^3$	2,9	»
	$Al^2(SO^4)^3$	1,3	»
	$SnCl^4$	100	»
Solution 1 N à 55°	$Al^2(SO^4)^3$	0,52	»
	$AlCl^3$	0,73	»
	$CuSO^4$	0,095	»
	$HgCl^2$	0,2	»
Solution 0,004 N	$HgCl^2$	1,64	»

L'hydrolyse augmente avec la température car la dissociation électrolytique de l'eau augmente aussi. On n'a pas trouvé de relation générale avec la dilution.

Un cas spécial d'hydrolyse est la formation des sels acides des acides bibasiques. Quand on neutralise ces acides, leurs deux affinités se manifestent avec des intensités différentes. Tandis que la première est suffisamment puissante pour être totalement saturée, il se produit, pour la seconde, une dissociation hydrolytique plus ou moins intense. L'acide carbonique forme des sels acides plus facilement que l'acide sulfurique, l'acide sulfhydrique paraît ne former que des sels acides, ce n'est qu'en solution concentrée que les sulfures alcalins eux-mêmes ont une réaction neutre.

En chimie analytique on a souvent à s'occuper de l'hydrolyse. Les carbonates, sulfures et autres sels des acides faibles paraissent d'autant plus hydrolysés que la base est plus faible. Pour les sels d'aluminium, l'hydrolyse est si complète qu'on ne précipite que de l'hydrate par addition d'acide sulfhydrique ou de carbonate de sodium. Pour le magnésium l'hydrolyse du carbonate n'est pas totale de sorte qu'il se précipite un mélange de carbonate et d'hydrate. La composition de ces mélanges dépend de circonstances accessoires ; il est donc, *à priori*, illusoire de vouloir représenter les carbonates basiques par une formule déterminée.

L'hydrolyse a aussi son importance dans les titrage. Une solution acide additionnée de phénolphtaléine ne devient rouge que lorsqu'on a complètement neutralisé l'acide par une base et qu'il s'est formé une trace de sel alcalin de phénolphtaléine. Si, comme alcali, on emploie l'ammoniaque, le sel de phenolphtaléine est fortement hydrolysé, parce que la base et l'acide sont faibles. Il reste donc, après neutralisation de l'acide à titrer, à ajouter une certaine quantité d'ammoniaque pour que les ions rouges apparaissent. Si l'on prend de la potasse au lieu d'ammoniaque, ou un indicateur plus acide, cet inconvénient disparaît.

Le fait que le chlorure d'argent est soluble dans l'ammoniaque et que l'iodure y est insoluble repose sur des cas un peu plus compliqués d'hydrolyse. Il en est de même pour la précipitation de $HgCl^2$ par un mélange de Na^2HPO^4 et de $(AzH^4)^2C^2O^4$, alors que séparément ces sels sont sans effet (Carnegie et Burt, *Chem. News.*, LXXVI, 174).

Nous allons encore exposer une dernière application de la théorie de l'hydrolyse, bien qu'elle ait un intérêt uniquement théorique. Dans la relation entre les constantes de dissociation et la constante K_0 de l'hydrolyse, la constante (K_4) de dissociation de l'eau entre en jeu. Si l'on connaît, par des mesures expérimentales K_0, K_1, K_2, K_3, on peut déterminer K_4 par le calcul. Arrhénius (*Zeits. ph. Ch.*, XI, 805) a ainsi trouvé que la concentration des ions dans l'eau à 25° est $c_o = 0{,}0000011$ N.

D'une façon tout indépendante, à partir de la force électromotrice de l'élément acide-alcali, Nernst *Zeits. ph. Ch.*, XIV, 155) a trouvé $c_o = 0{,}00000119$ Un élève de Van't Hoff, Wiss (*Zeits. ph. Ch.*, XI, 805), en étudiant la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle, a calculé $c_o = 0{,}00000012$. Enfin Kohlrausch et Heydweiller (*Wied. Ann.*, LIII, 209) ont mesuré la conductibilité d'eau purifiée jusqu'à en éliminer les dernières impuretés. D'après la conductibilité de l'eau pure, on trouve $c_o = 0{,}000000107$. Cette constante a donc été déterminée par trois méthodes absolument indépendantes, et les valeurs trouvées concordent exactement. Arrhénius a même pu prévoir l'énorme coefficient de température de la conductibilité de l'eau pure (5,81 % au lieu de 5,32 %). Cette concordance ne peut donc être atteinte que si les bases théoriques des calculs correspondent aux faits.

Pour terminer nous soulèverons encore la question de la dissociation électrolytique à d'autres états qu'en solution. On sait que les sels fondus sont conducteurs. En raison de l'augmentation des résistances de friction, la conductibilité décroît avec la température et cette diminution se poursuit sans variation brusque en deçà du point de fusion. Il semble donc qu'il existe des ions même dans l'état d'agrégation solide. La couleur des sels hydratés cristallisés parle aussi en faveur de cette supposition ; mais actuellement nous ne possédons pas de données certaines.

Par contre la dissociation électrolytique des composés à l'état gazeux, en particulier aux températures élevées, semble prouvée. Thomson croit avoir dissocié électrolytiquement les gaz. L'extension de nos connaissances sur ce sujet ne peut être que très favorable à l'éclaircissement des phénomènes de dissociation, en raison de la simplicité des conditions cinétiques de l'état gazeux.

MÉTHODE POUR LE DOSAGE D'AZOTE AMMONIACAL ET PROTÉIQUE DANS L'EAU

Par le Dr. **Jean Effront**

I

La présente méthode est basée sur la réduction de l'hypochlorite alcalin en chlorure par l'ammoniaque et les substances albuminoïdes. Le dosage se fait à l'aide d'un liquide chlorométrique. La détermination du titre d'une solution de chlorure de chaux, avant et après son traitement par l'eau à analyser, fournit directement la teneur en azote.

Pour employer cette méthode, les réactifs suivants sont nécessaires :

a) une solution de chlorure de chaux contenant de 1,2 à 1,5 °/₀ de chlore actif. On prépare cette solution en triturant dans un mortier 50 grammes de chlorure de chaux avec 1 litre d'eau. Le liquide filtré est conservé à l'abri de la lumière dans un flacon bouché à l'émeri.

b) une solution arsenicale contenant 4,586 gr. d'acide arsénieux pur et 15 grammes de carbonate de soude pur, par litre.

c) une solution d'iode et d'iodure de potassium dont le titre de cette solution doit correspondre à celui de la solution arsenicale.

Essais préliminaires

La marche de l'analyse dépendant de ce que l'eau contient de l'ammoniaque et des matières protéiques ou seulement de l'ammoniaque, il est tout indiqué qu'il convient de faire des essais préliminaires avant de commencer une analyse quantitative.

On fait trois essais ; désignons-les par les lettres A, B, C.

Essai A. — Dans un flacon d'un demi-litre, muni d'un bouchon de verre, on verse 20 centimètres cubes de la solution d'hypochlorite et 20 centimètres cubes de soude normale ; on emplit d'eau distillée. Cet essai sert à établir le titre en chlore de la solution d'hypochlorite.

Essai B. — Même préparation que pour A, excepté que l'on remplace l'eau distillée par l'eau à analyser.

Essai C. — Pour cet essai on emploie 460 centimètres cubes d'eau ; on y ajoute 50 centigrammes de soude ; on fait bouillir la solution dans une capsule, et on évapore au 1/4 du volume. On y ajoute ensuite 200 centimètres cubes d'eau distillée, on évapore de nouveau jusqu'à ce qu'on arrive à un volume de 100 à 150 centimètres cubes. Le liquide refroidi est introduit dans un flacon de 500 centimètres cubes, contenant déjà 20 centimètres cubes de solution d'hypochlorite et 20 de soude normale ; on achève d'emplir le flacon avec de l'eau distillée.

Quand les flacons A, B, C sont restés deux heures environ à l'abri de l'air, on procède de la manière suivante au dosage du chlore :

On prend 20 centimètres cubes de la solution d'hypochlorite et on les titre à l'aide du liquide arsenical, en se servant de papier, préparé à l'aide d'empois mélangé d'iodure de potassium. Ceci fait, on procède au titrage de l'essai-témoin A : Le liquide A est transvasé dans un flacon plus grand. On y ajoute : 1° une quantité de liquide arsenical correspondant aux 20 centimètres cubes d'hypochlorite ; 2° 20 centimètres cubes d'acide sulfurique normal ; 3° 10 centimètres cubes d'une solution saturée de bicarbonate de soude. Le mélange ainsi fait est additionné 5 centimètres cubes de liquide arsenical puis on titre l'excès d'arsenic par la solution d'iode (on doit arriver à la coloration jaune pâle).

Pour le titrage de B et C on suit la même voie. La quantité de liquide arsenical ajoutée doit toujours correspondre exactement aux 20 centimètres cubes d'hypochlorite employés et l'excès d'arsenic se titrer par la solution d'iode.

Dans une eau exempte d'ammoniaque et de matières protéiques le titre en chlore des essais A, B, C sera identique.

En présence de matières protéiques le titre de la solution C sera moindre que celui de A.

La présence de l'ammoniaque se constate par la comparaison des titres des solutions B et C. Si ces solutions accusent le même titre en chlore, c'est que l'eau ne contient pas d'ammoniaque, s'il y a, au contraire une différence sensible c'est que l'eau renferme des sels ammoniacaux ou de l'ammoniaque libre.

Dosage de l'ammoniaque

Quand l'eau ne contient pas de matières protéiques le dosage de l'ammoniaque se fait comme il suit : On prend un litre d'eau à analyser. (Cette eau doit être bien déposée, sans matières en suspension). On y ajoute 20 centimètres cubes de soude normale et 20 centimètres cubes de solution d'hypochlorite et on la maintient deux heures à l'ombre et à l'abri de l'air.

On fait un essai parallèle avec l'eau distillée pour déterminer le titre en chlore, comme on l'a fait avec A et B dans les essais préliminaires.

Un centimètre cube de la solution d'iode employée, correspond à :

0,5 milligr. d'ammoniaque
et 0,4117 milligr. d'azote ammoniacal.

Exemple pour déterminer l'ammoniaque contenue dans l'eau : Supposons que le litre de chlore de l'essai avec l'eau distillée corresponde à 75 centimètres cubes de solution arsenicale. Il faut donc ajouter à l'eau à analyser 75 centimètres cubes de solution arsenicale ; après cette addition on retrouve dans le liquide un excès d'acide arsénieux. Il nous a fallu 4 centimètres cubes de solution d'iode pour titrer cet excès. Le titre réel de notre eau à analyser correspondra donc à 71 centimètres cubes de la solution arsenicale. Les 4 centimètres cubes de solution d'iode employés représentent la réduction par l'ammoniaque présent dans l'eau.

$$0,5 \times 4 = 2 \text{ milligr.}$$
$$0,4117 \times 4 = 1,6468 \text{ milligr.}$$

Cette eau contenait donc 2 milligrammes d'ammoniaque ou 1,6468 mil. d'azote ammoniacal par litre.

Dosage des matières protéiques et de l'ammoniaque

Pour ce dosage on a recours à deux opérations A et B. L'opération A est conduite de la même manière que pour l'analyse de l'ammoniaque, décrite ci-dessus. Dans le cas ou l'eau contiendrait beaucoup d'azote, l'analyse se fera sur 200 à 500 centimètres cubes de liquide et il faut ne pas perdre de vue ce principe : qu'au moment de l'analyse, le liquide doit contenir encore au moins 70 % de la quantité de chlore actif contenu dans l'hypochlorite employé.

La proportion constante entre le chlore disparu et le poids de la matière azotée se retrouve seulement en présence d'un grand excès de chlore actif.

Dans l'essai B, on ajoute à l'eau à analyser 0,5 à 1 gramme de carbonate de soude. On évapore jusqu'au volume d'environ 150 centimètres cubes. Le liquide refroidi est amené de nouveau au volume primitif avec de l'eau distillée ; puis on y ajoute 20 centimètres cubes de soude normale et 20 de la solution d'hypochlorite. Ces deux essais, ainsi qu'un essai parallèle avec l'eau distillée, sont abandonnés pendant 14 à 16 heures à l'abri de la lumière et de l'air, après quoi on les titre à l'aide de la solution d'iode.

Le résultat obtenu dans l'essai B nous donne la teneur en azote protéique.

1 centimètre cube de solution d'iode employée correspond à 0,215 milligr. d'azote protéique.
Pour obtenir la teneur en azote ammoniacal on soustrait la valeur du chiffre exprimant le volume de solution d'iode employé dans l'essai B, de la valeur du chiffre correspondant de l'essai A, et on multiplie la différence par le facteur 0,4117.

Exemple : Dans l'essai témoin le titre du chlore correspond à 75 centimètres cubes de solution arsenicale.

Dans l'essai A on a employé 75 cent. cubes de la solution arsenicale + 11 cent. cubes de solution d'iode
Dans l'essai B » 75 » » » » + 6 » » » »

L'eau à analyser contient donc :

$$0,215 \times 6 = 1,290 \text{ milligr. d'azote protéique.}$$

La teneur en azote ammoniacal est égale à :

$$(11 - 6) \times 0,4117 = 2,058 \text{ milligr.}$$

Par cette méthode on peut doser jusqu'à un demi milligramme d'azote par litre d'eau.

Dans les chapitres qui suivent on trouvera les données expérimentales se rapportant au présent travail.

II

Action de l'ammoniaque sur l'hypochlorite

La réaction de l'ammoniaque sur l'hypochlorite se manifeste par le dégagement de l'azote ; on a utilisé cette réaction dans l'analyse gazométrique, mais comme elle présentait beaucoup d'inconvénients, son application est restée fort restreinte. Cependant l'action de l'ammoniaque sur l'hypochlorite devient d'un réel intérêt si on l'étudie au point de vue de la dégradation du chlore actif qu'elle provoque. D'après nos expériences avec l'ylhpochlorite (que nous publierons sous peu) le pouvoir réducteur, c'est-à-dire la quantité de chlore réduit par un gramme de substance, présente une constante pour les amines, amides et acides amidés. Cette valeur est très caractéristique et se trouve intimement liée avec la constitution chimique des matières azotées ; au même titre que les constants physiques, elle peut servir à caractériser à un grand nombre de substances.

Le pouvoir réducteur peut également être employé comme point de départ pour l'analyse quantitative, ainsi que nous le démontre l'expérience suivante.

Dans une série de flacons contenant 200 centimètres cubes d'eau distillée on ajoute 20 centimètres cubes de soude normale et 20 centimètres cubes de solution d'hypochlorite. On verse dans chaque flacon une quantité différente d'ammoniaque ; puis on les laisse à l'abri de l'air et de la lumière. On détermine la teneur en chlore par une solution arsenicale à 4,586 gr. par litre. Cette solution correspond à 3,282 gr. de chlore par litre.

Les résultats de l'analyse se trouvent consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Numéros des expériences	Solution d'ammoniaque un gramme par litre	Solution arsenicale (centimètres cubes)	Chlore actif disparu (milligrammes)	Pouvoir réducteur : chlore par gramme d'ammoniaque (grammes)
1	0	72,8	0	0
2	0	72,9	0	0
3	0.5	71,9	3,117	6,24
4	1	70.9	6,4	6,10
5	2	68,7	13,60	6.8
6	4	64,7	26.74	6,68
7	5	62,7	33,31	6,64
8	7	58,8	45.94	6.56
9	10	52,8	65,6	6,56
10	0	72,5	0	0
11	5	62.6	32,49	6,49
12	10	52,6	65,31	6,53

Le dosage du chlore dans les numéros de 1 à 9 est fait après 2 heures ; dans les numéros de 10 à 12, après 16 heures.

Le numéro 1 contient une quantité de chlore correspondant à 72,8 cc. de la solution arsenicale ; le titre en chlore du numéro 10 est 72,5 ; il résulte de ce fait que la solution d'hypochlorite peut-être conservée pendant 16 heures, sans perte sensible en chlore actif.

En comparant entre eux les numéros 7 et 11 et les numéros 9 et 12, on constate que la réaction est terminée après 2 heures de contact et qu'un séjour plus prolongé ne change pas sensiblement le résultat.

Les essais 3 et 9 nous montrent le rapport constant entre la quantité de chlore devenu inactif et le poids d'ammoniaque employé.

Avec 1/2 milligramme d'ammoniaque la diminution de chlore actif est de 3,117 milligr. ; avec

5 milligrammes d'ammoniaque la quantité de chlore subit une dégradation 10 fois plus grande ; avec 10 milligrammes d'ammoniaque, on détruit sensiblement 20 fois plus de chlore actif qu'avec 0,5 milligrammes.

Une régularité beaucoup plus grande encore s'observe si l'on compare les numéros de 6 à 12.

Le pouvoir réducteur varie seulement de 6,49 à 6,68. Le chiffre moyen trouvé sur un grand nombre d'expériences est 6,56. C'est sur ce chiffre que se trouve basé notre facteur 0,5 adopté dans notre analyse d'ammoniaque. Un gramme d'ammoniaque étant égal à 6,56 de chlore ou à 2 000 centimètres cubes de la solution arsenicale, 1 centimètre cube de cette solution correspond à 0,5 milligr. d'ammoniaque.

La réaction de l'ammoniaque avec l'hypochlorite peut être exprimée par l'équation suivante :

$$2AzH^3 + 3CaOCl^2 = 3CaCl^2 + 3H^2O + 2Az$$

	Chlore calculé	Chlore trouvé
1 gramme d'ammoniaque correspond à	6,258 gr.	6,56 gr.

la plus value en chlore provient de la formation, dans cette réaction, d'une faible quantité, de chlorure d'azote.

D'après Johann Thiels [1], la réaction à froid de l'ammoniaque sur l'hypochlorite ne doit pas être envisagée comme une oxydation simple avec formation d'eau et dégagement d'ammoniaque; il se forme, d'après cet auteur, dans cette réaction, des produits intermédiaires, notamment des substances réductrices telles que l'hydrazine et l'hydroxylamine [2]. Dans les conditions où nous nous plaçons, il n'y a pas de formation de produits intermédiaires; l'hydrazine et l'hydroxylamine entrent en réaction avec hypochlorite beaucoup plus rapidement que l'ammoniaque et par conséquent ne peuvent plus se retrouver dans le liquide.

III

Sur le pouvoir réducteur des matières albuminoïdes

Pour déterminer le pouvoir réducteur des matières protéïques, nous nous sommes servis d'albumine, de caséine ainsi que des dérivés protéiques de dédoublement par l'acide et les enzymes.

Les expériences ont été conduites de la manière suivante. Dans des flacons de la contenance de 50 centimètres cubes, on verse 20 centimètres cubes de soude normale et 20 centimètres cubes de solution d'hypochlorite; on ajoute une quantité déterminée de la solution protéïque, on ferme les flacons et on y détermine le chlore après 14-16 heures, la réaction d'hypochlorite avec la solution protéïque étant beaucoup plus lente qu'avec l'ammoniaque. A la température de 15-25 degrés, la durée de l'action est de 10 à 12 heures. Les résultats de cet essai se trouvent consignés dans le tableau (p. 673) :

Les chiffres de la rubrique « solution arsenicale » montrent que le titre de la solution d'hypochlorite diminue en proportion directe de la quantité de matière protéïque employée. Un centimètre cube de solution d'albumine, contenant 1,64 mg. d'azote représente 9,3 cc. de la solution arsenicale; pour une dose d'albumine 3 fois plus grande le chiffre trouvé est 27,9 (expériences 1 à 3). On observe les mêmes proportions relatives avec la caséine ainsi qu'avec les divers dérivés de dédoublement des matières albuminoïdes.

Les chiffres de la rubrique « chlore par gramme d'azote » présentent un intérêt tout particulier : les matières albuminoïdes naturelles, telles que l'albumine, la caséïne possèdent un pouvoir réducteur plus grand que les produits d'hydratation.

Pour l'albumine et la caséine on trouve le même chiffre de chlore par gramme d'azote, tan-

(1) Notiz über die Einwirkung von AzH^3 auf Hypochlorit; *Liebigs Annalen*, CCLXXIII, 160.

(2) Le sulfate d'hydrazine ($AzH^2 . AzH^2 . SO^4H^2$) possède un pouvoir réducteur correspondant à une oxydation complète à l'eau, et azote, d'après l'équation

$$AzH^2 . AzH^2 . SO^4H^2 + 2\ CaO\overset{\diagup Cl}{Cl} + 2\ NaOH = 2\ CaCl^2 + 4\ H^2O + Na^2SO^4 + 2\ Az$$

	Chlore trouvé	Chlore calculé
Pour 1 gramme de sulfate d'hydrazine	3,40 gr.	3,45 gr.

Ce corps peut être dosé avec le liquide arsenical; chaque centimètre cube de liquide chlorométrique correspond à 0,9653 milligr. de sulfate d'hydrazine.

dis que les différents produits de transformation des matières albuminoïdes accusent un autre pouvoir réducteur, qui est constant aussi mais indépendant de la nature de l'albuminoïde employé ainsi que du degré de transformation subi soit au moyen des enzymes, soit par celui des acides. Ce dernier point trouve sa confirmation dans les essais 11, 14, 16. Les produits employés dans ces essais ont été obtenus par des voies différentes et représentent de très différents degrés d'hydratation, comme il résulte de la détermination quantitative d'albumoses :

	Sur l'azotate total Azote en albumose $^0/_0$
Caséine-peptone par pepsine (1)	81
Albumine-peptone par acide	4
Gluten-peptone	0,5
Caséine-peptone par trypsine	0

Le coefficient 0,215089 que nous employons dans le calcul de l'azote protéïque de l'eau se trouve justifié par le pouvoir réducteur des peptones :

1 gramme d'azote de peptone représente 15,2 milligr. de chlore ou 4631 cent. cubes de solution arsenicale

On a donc pour chaque centimètre cube 0,215 millig. d'azote, et en appliquant le même calcul à l'azote protéique non transformé on obtient comme résultat : 1 centimètre cube de solution arsenicale = 0,17618 milligr. azote protéïque non transformé. Dans l'analyse de l'eau nous employons le facteur 0,215 parce que les matières albuminoïdes de l'eau se trouvent généralement à l'état de transformation. Dans le cas spécial où l'eau contiendrait des matières albuminoïdes non transformées (comme par exemple dans l'analyse des eaux résiduaires) il faudrait employer le facteur 0,17618.

TABLEAU II

Numéros	Matières protéiques. Solution à 1 $^0/_0$	Teneur en azote $^0/_0$	Quantité de solution protéique employée en cent. cubes	Solution arsenicale en cc.	Chlore par gramme de matières protéiques	Chlore par gramme d'azote protéique
1 2 3	Ov. albuminoïdes	16,4	1 2 3	9,3 18,6 27,9	3,055	18,62
4 5	Caséine	13,8	1 2	7,8 15,6	2,565	18,58
6 7 8	Peptone Witte.	14,5	1 2 3	6,8 13,6 20,7	2,24	15,29
9 10	Albumine-Peptone préparée à l'aide d'acide sulfurique.	9,38	1 5	4,3 22,0	1,44	15,28
11 12 13	Gluten-Peptone préparée à l'aide de la tryptase de levure de bière.	6,79	1 5 7	3,2 15,7 21,9	1,029	15,17
14 15	Caséine-Peptone préparée à l'aide de trypsine.	7,238	1 6	3,4 20,2	1,108	15,31
16 17	Caséine-Peptone préparée avec pepsine.	12	1 6	5,6 33,3	1,82	15,26

IV

Séparation de l'azote ammoniacal d'avec l'azote protéique

Connaissant le pouvoir réducteur de l'ammoniaque et celui des matières protéïques, on peut doser dans le même liquide les azotes de différentes provenances.

(1) Par peptone nous entendons les dérivés albuminoïdes de transformation soit par acide, soit par enzymes

On établit d'abord le pouvoir réducteur du liquide, qui représente la somme d'azote ammoniacal et protéïque.

On chasse ensuite l'ammoniaque du liquide et l'on détermine de nouveau le pouvoir réducteur, qui cette fois représente l'azote protéïque.

La marche des deux opérations est exprimée dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Numéros des expériences	Eau distillée cc.	Solution d'albumine. Azote par litre (47,6 mill.) centimètres cubes	Solut. d'ammoniaque. Azote par litre (39,2 mill.) centimètres cubes	Solution arsenicale centimètres cubes	Azote trouvé	
					Azote protéique	Azote ammoniacal
1	600	50 cc. = 2,38 mill. azote	0	13	2,29	0
2	—	100 cc. = 4,76 mill. azote	0	26,5	4,67	0
3	—	0	50 cc. = 1,96 mill. azote	4,6	0	1,9
4	—	0	100 cc. = 3,92 mill. azote	17,8	0	3,89
5	—	50 cc.	50 cc.	17,8	—	—
6	—	50 cc.	50 cc	13,5	2,37	0
7	—	100	100	27,2	4,79	0

On a ajouté aux essais de 1 à 5, 20 centimètres cubes de soude normale et 20 centimètres cubes de solution d'hypochlorite, et après 14 heures on a déterminé le chlore.

Les essais 6 et 7 ont été additionnés d'ammoniaque et d'albumine et évaporés au 1/4 du volume primitif, en présence de 1/4 gramme d'ammoniaque. Après avoir ramené au volume primitif ou moyen d'eau distillée, on a ajouté 20 centimètres cubes de soude normale et 20 centimètres cubes de solution hypochlorite comme dans les essais précédents, puis on y a déterminé le chlore après 14 heures de repos.

Les chiffres de la rubrique « azote trouvé » ont été obtenus en multipliant le nombre de centimètres cubes de la solution arsenicale par le facteur d'azote ammoniacal et celui d'azote protéique. Le chiffre trouvé par cette méthode correspond très approximativement à l'azote introduit dans l'eau. Les essais analogues ont été faits avec les peptones et les résultats obtenus, au moyen du facteur 0,215 ont été des plus satisfaisants.

La présence d'une grande quantité de nitrite dans l'eau peut altérer les résultats, il est donc prudent de s'assurer au préalable si l'eau en est exempte.

Dans un travail qui paraîtra ultérieurement, nous étudierons l'application de cette méthode chlorométrique à l'analyse des hydrates de carbone et des matières protéiques des céréales ainsi que des moûts fermentés.

Laboratoire de l'Institut de fermentation de Bruxelles.

SUR LES BAINS DE NICKELAGE

Par **M. A. Grésil.**

A propos de l'article de M. Namias, paru dans le numéro du *Moniteur Scientifique*, du 1er juillet 1904, p. 487, je voudrais présenter quelques observations.

En premier lieu, on ne comprendrait pas que l'acide borique fut employé depuis longtemps déjà dans les bains de nickelage, comme l'admet l'auteur de l'article s'il n'y avait à cela une raison qui est précisément celle qu'il pense avoir découverte. Chez MM. Delval et Pascalis, sans être les promoteurs de son usage, nous introduisons ce corps dans nos sels excitateurs pour bain de nickelage depuis de longues années, cela dans le but d'obtenir, comme tous ceux qui font ainsi, un dépôt de nickel bien blanc.

Au reste, en matière de nickelage, l'acide borique ne constitue pas une panacée universelle et s'il avait poussé son étude, votre correspondant aurait constaté qu'en forçant la dose de ce produit à 20 et 25 grammes par litre, il devient très difficile de charger les pièces par suite d'un levage prématuré.

Quant à la formule indiquée, nous la trouvons un peu faible en métal pour un électrolyte à base de sulfate, le sel de nickel simple ne contenant que 21 0/0 de métal; voici une formule employée à l'heure actuelle avec plein succès dans la grande majorité des ateliers français :

Formule du bain de nickelage

Sulfate de nickel ammoniacal	60 grammes
Sulfate de nickel simple	40 »
Sel excitateur boriqué	25 »
Eau	1 litre

D'autre part, en ce qui concerne l'argenture, il est malheureux et nous sommes les premiers à le regretter, que les choses ne se passent pas aussi simplement que pourrait le laisser supposer la formule AgCy 2KCy indiquée comme type des électrolytes cyanurés pour dépôts d'argent (à ce propos, il eut été utile d'indiquer dans quels rapports l'eau doit être mélangée au cyanure double spécial d'argent et de potassium pour constituer le bain).

En fait il n'en est pas du tout ainsi, et nous pouvons affirmer d'une façon générale :

1° Qu'un électrolyte trop pauvre en métal donne des dépôts pulvérulents à moins de ne faire usage que de densités de courant d'une faiblesse industriellement inadmissible.

2° Que la proportion de métal et de cyanure libre par litre de bain peut varier dans de grandes limites suivant le métal à argenter, la forme des objets et le genre du dépôt à obtenir (*galvanoplastie ou galvanostégie*).

Nous donnons encore ci-dessous à l'appui de ces dires des formules consacrées par une longue expérience industrielle.

Formule du bain d'argent pour le cuivre et ses alliages (Maillechort, laiton, etc.)

Cyanure d'argent	20 grammes
Cyanure de potassium	30 »
Eau	1 litre

Formule du bain pour l'argenture du métal anglais et des poteries d'étain en général

Cyanure d'argent	50 grammes
Cyanure de potassium	150 »
Eau	1 litre

Formule du bain de galvanoplastie d'argent

Cyanure d'argent	100 grammes
Cyanure de potassium	200 »
Eau	1 litre

Enfin, pour le cuivrage, l'on est beaucoup plus avancé qu'il n'est dit dans l'article en question; les recettes compliquées qui y sont indiquées, véritables foyers de réactions secondaires sont remplacées par des formules beaucoup plus simples, telles par exemple que la suivante destinée au cuivrage rouge.

Formule au bain de cuivrage

Cuproxyle (scientifiquement sulfite de cuivre)	20 grammes
Cyanure de potassium pur	30 »
Eau	1 litre

En terminant, je dirai que s'il y a un effort à faire dans cette branche de l'industrie électrolytique, c'est du côté des électrolytes minéraux que devraient se tourner les chercheurs. En effet outre leur extrême puissance toxique, les cyanures comme tous les corps organiques ont l'inconvénient d'être décomposés par le passage du courant; d'où résultent de continuelles modifications rendant parfois les résultats forts capricieux et les corrections incertaines si elles ne sont précédées d'analyses sérieuses.

Je ne puis m'empêcher de croire que pour l'étude d'opérations industrielles, il ne faut pas se contenter de recherches de laboratoire si méthodiques qu'elles puissent être, mais accorder surtout une importance capitale aux expériences poursuivies dans de nombreux ateliers et sanctionnées par une longue pratique.

C'est le résultat d'essais faits précisément dans ces conditions, que j'ai voulu faire connaître.

NOUVEAUX RÉFRIGÉRANTS ET NOUVELLES COLONNES A RECTIFIER

Par **M. Henri Vigreux.**

Tandis que dans l'industrie de la distillerie on dispose actuellement d'appareils de réfrigérations et de séparations extrêmement puissants, il n'en est pas de même dans les laboratoires.

Malgré les modifications les plus variées que l'on a fait subir au réfrigérant classique de Liebig on est obligé lorsqu'on a à condenser des liquides très volatils tels que l'éther de pétrole ou l'éther, de se servir d'appareils volumineux et encombrants.

J'ai réussi à construire des réfrigérants (*fig.* 1 et 2) très puissants en munissant leur tube intérieur de pointes très rapprochées disposées en chicane et prises comme l'indique la figure, dans la substance même de ce tube.

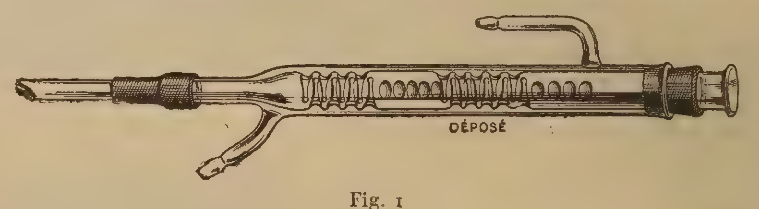


Fig. 1

Ces pointes creuses, sont refroidies par le courant d'eau circulant dans l'espace annulaire et constituent une série d'obstacles froids que rencontrent les vapeurs ; d'autre part elles concourent à augmenter d'une manière très notable la surface de réfrigération. Par suite de la superposition de tous ces effets, on arrive à une efficacité considérable. Employés comme réfrigérants à reflux, les appareils que j'ai construits d'après ce principe ont une puissance telle qu'un réfrigérant (*fig.* 1) de 30 centimètres de long suffit pour arrêter les vapeurs dégagées par 500 grammes d'éther en pleine ébullition. De même dans le cas d'hydrolyses à l'acide chlorhydrique étendu avec le réfrigérant (*fig.* 2), on constate qu'après plusieurs heures d'ébullition la perte en hydracide est sensiblement nulle.

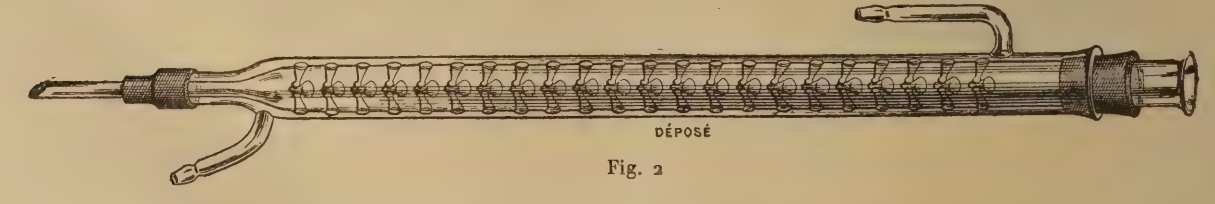


Fig. 2

Lorsqu'il s'agit de réfrigérants descendants, le tube intérieur est muni de deux ou plusieurs rangées de pointes disposées suivant les génératrices du tube comme l'indique la figure 1. Cette disposition permet au liquide condensé de s'écouler entièrement, contrairement à ce qui a lieu pour les réfrigérants à boules qui en retiennent toujours.

Enfin dans le cas des entraînements à la vapeur d'eau, le système des pointes est très avantageux. Les réfrigérants ainsi construits donnent de très bons résultats. Car les pointes dont ils sont munis forment des obstacles qui brisent le jet de vapeur et l'empêchent de traverser directement le tube refroidi, comme cela a lieu avec les réfrigérants ordinaires.

J'ai ensuite songé à appliquer le même principe à la confection d'appareils rectificateurs. Lorsqu'il s'agit de fractionnement à la pression ordinaire on emploie une colonne construite comme le montre la figure 3. Les pointes sont disposées alternativement par groupes de 4 ou 8 et inclinées vers le bas. De cette manière le liquide condensé s'écoule le long des parois, rencontre les pointes inclinées, qui le ramènent vers le centre ; de là les gouttes tombent sur le groupe des pointes horizontales formant un plateau qui joue le rôle des toiles de platine des colonnes Lebel. Le liquide condensé qui retombe forme ainsi une cascade qui suit les parois latérales de la colonne et retombe vers le centre, d'où il se répand à nouveau sur les parois et ainsi de suite Il en résulte qu'avec un appareil de faible hauteur on arrive à fractionner des liquides à point d'ébullition assez voisins.



Fig. 3

Enfin pour les fractionnements sous pression réduite, j'ai muni ces colonnes d'une tubulure latérale comme le montre la figure 4 pour permettre d'y placer un tube capillaire servant de rentrée d'air.

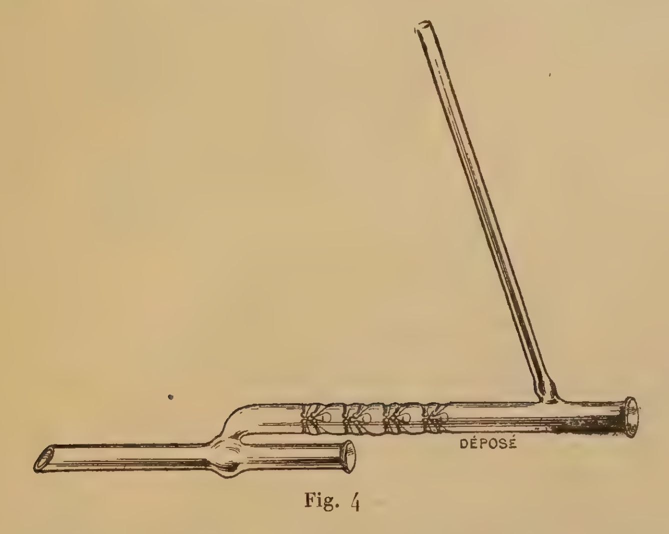


Fig. 4

J'ai construit ces différents appareils au laboratoire de M. le professeur Haller, à la Sorbonne, où ils ont été essayés et sont actuellement d'un usage courant.

FERMENTATIONS

Etudes sur la diffusion en pratique

Par **M. Andrlik.**

(*Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen*, XXVIII, p. 10.)

Jusqu'ici dans les recherches sur la diffusion on considérait simplement le non sucre en bloc ; à côté du sucre, nous avons cherché à acquérir quelques notions plus exactes des éléments de ce non sucre. Le présent travail ne doit être considéré que comme une étude préparatoire et il aura besoin, certainement, de compléments et de confirmations, il faut noter aussi que l'absence de méthodes exactes, complique singulièrement la tâche.

Pour notre but, il faut comparer les éléments dans la betterave et dans le jus de diffusion, les cossettes épuisées et les petits jus. Pour obtenir des conclusions plus générales nous avons pris des échantillons dans plusieurs usines, travaillant des racines différentes, en nous attachant à ce que ces échantillons soient vraiment moyens, pour les cossettes fraîches, le jus, et les cossettes épuisées.

Les résultats des analyses sont indiqués ci-dessous :

TABLEAU I

Essai I. — Fabrique A

Batterie de 15 diffuseurs de 50 hectolitres. On charge en 24 heures 223 diffuseurs. 7 diffuseurs de la batterie sont chauffés à 75–78° par injection de vapeur. On tire 109 $^0/_0$ du poids de la betterave.

Composition moyenne $^0/_0$ grammes

	Cossettes		Jus	Petit jus	Passé $^0/_0$ dans		Reste $^0/_0$ dans Cossettes	Total
	Fraîches	Epurées			Jus	Petit jus		
Matière sèche réelle	25,45	7,30	17,20	0,163	73,7	0,8	25,8	100,3
Sucre	16.60	0,21	14,90	0,080	97,8	0,6	1,2	99,6
Cendres brutes	0,800	0,275	0,463	0,022	63,1	3,6	30,9	97,6
Cendres pures	0,634	0,184	0,408	0,017	70,8	3,4	26,1	100,3
Azote total	0,257	0,110	0,139	0,0023	58,9	1,2	38,5	98,6
» albuminoïde	0,113	0,101	0,021	0,0014	20,3	1,7	80,4	102,4
Inverti	0,11	—	0,170	—	168,0	—	—	168,0
K^2O	0,292	0,050	0,216	0,0102	80,4	4,5	15,4	100,3
Na^2O	0,047	0,009	0,034	0,0018	78,6	4,8	17,2	100,6
CaO	0,042	0,046	0.005	0,0004	11,9	1,1	98,5	111,5
MgO	0,074	0,026	0,046	0,0004	67,7	0.7	31,6	100,0
$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	0,030	0,029	0,0037	0,0008	13,4	3,8	55,5	72,7
P^2O^5	0,094	0,017	0,071	0,0008	82,3	0,8	16,3	99,4
SO^3	0,033	0,012	0,020	0,0026	66,0	10.8	32,7	109,5
Cl	0,014	0,003	0,0126	—	96,4	—	15,8	112,2
Insoluble	0,098	0,052	0,007	0,0016	7,7	1,4	47,1	55,2

Composition $^0/_0$ des cendres

	Cossettes fraîches	Cossettes épurées	Jus diffusion	Petit jus
K^2O	36,50	20,05	46,62	46,67
Na^2O	5,88	3,31	7,25	8,34
CaO	5,75	19,28	1,05	1,69
MgO	9,27	10,21	9 95	2.05
$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	3,84	6,73	1,83	3.95
P^2O^5	11,76	6,15	15,29	2,52
SO^3	3,84	4,25	4,34	12,48
Cl	1,77	1,08	2,73	—
Insoluble	12,26	18,89	1,44	7,34

Tableau II. Sucrerie A. — Batterie de 15 diffuseurs de 50 hectolitres. On fait 208 diffuseurs par 24 heures. Chauffage comme dans tableau I. — Betteraves en partie gelées. Soutirage de 111 $^0/_0$ de la betterave.

Tableau III. Sucrerie B. — Batterie de 15 diffuseurs de 39-86 hectolitres. On fait 266 diffuseurs par 24 heures. 7 diffuseurs chauffés à 70-75° par injection de vapeur. Soutirage 117,3 $^0/_0$.

Tableau IV. Sucrerie B. — Comme les prédécesseurs. 9 diffuseurs sont chauffés de 70-86° par le procédé de diffusion chaude. Melichar-Cerny sans injection de vapeur. Soutirage 118,1 %.

Tableau V. Sucrerie C. — 16 Diffuseurs de 50 hectolitres. 2 Diffuseurs chauffés à 80° par injecteur. Soutirage de 114 %.

Tableau VI. Sucrerie D. — 2 Batteries de chacune 15 diffuseurs, de 45 à 45,5 hect. 7 Diffuseurs chauffés à 70-75 par injection de vapeur. 210 Diffuseurs par 24 heures. Soutirage de 115,8 %.

A. — Mouvement des cendres et de leurs éléments de la diffusion

1° *Cendres brutes et cendres pures.* — Nous avons déterminé directement les cendres carbonatées et trouvé :

Essais n°	Cossettes fraîches		Passé dans le jus de diffusion % des	
	Cendres brutes	Cendres pures	Cendres brutes	Cendres pures
1	0,800	0,634	63,1	70 8
2	0,806	0,631	64,4	79,4
3	0,919	0,419	40,5	58,7
4	0,813	0,345	48,7	62 9
5	0,784	0,636	65,4	67,9
6	0,746	0,557	58,2	66,2

On voit que la proportion passée dans ce jus est moindre pour les cendres brutes que pour les cendres pures, c'est ce que montrent bien les essais 3 et 4. Dans ces expériences 3 et 4, le nettoyage des racines était imparfait par suite du manque d'eau. Il y avait donc des matières terreuses apportées par les cossettes et ne passant pas dans ce jus. Dans les conditions normales il passe de 63 à 65 % de cendres brutes dans ce jus.

Pour les cendres pures l'épurement n'est pas constant, il dépend de la composition des cendres, de la température et du soutirage. Des essais 3 et 4 (Diffusion froide et chaude) on pourrait conclure que la diffusion chaude fait passer plus de cendres pures dans le jus (62,9 %) que la diffusion froide (58 %. L'élévation de la température parait influencer davantage la dissolution des cendres pures que le volume du soutirage. Dans l'essai 3 on soutire 117 % contre 113 % dans le N° 4 et néanmoins il passe plus de cendres pures avec ce moindre soutirage, à cause de la température plus élevée.

Dans les conditions normales, il passe, 66 à 71 % des cendres pures dans ce jus alors que l'épurement du sucre atteint 96-98 %. On a donc déjà une amélioration du rapport sucre-cendres.

2° *Cendres nocives.* — Le fabricant de sucre sait que tous les éléments des cendres n'ont pas la même importance ; les uns sont éliminés par le travail d'épuration, tandis que d'autres subsistent et se trouvent intégralement dans la mélasse. Cette dernière catégorie de cendres, sera désignée comme *cendres nocives.*

Dans les cendres nocives nous comptons les alcalis, l'acide sulfurique et le chlore. Nous considérons les cendres nocives comme ayant une grande importance pour l'appréciation de la qualité de la betterave. Dans nos essais, nous avons trouvé pour les cendres nocives les proportions suivantes :

	Cendres nocives %		
	de la betterave	des cendres brutes	des cendres pures
1	0,356	48,2	60,9
2	0 391	48,5	61,6
3	0,311	34,2	54,2
4	0,297	36,5	52,8
5	0,400	51,0	62,9
6	0,335	44,9	61,8

Les cendres nocives représentent donc de 34,2 à 51 % des cendres brutes et de 52,8 à 62,9 des cendres pures de la betterave, elles passent en majorité dans le jus de diffusion. Le tableau suivant résume nos essais au point de vue des cendres brutes, pures et nocives.

	Cendres			Cendres nocives %		
	Brutes	Pures	Nocives	Cendres brutes	Cendres pures	Cendres nocives de la betterave
	% de jus diffusion			du jus de diffusion		
1	0,463	0,408	0,283	61,1	69,3	79,9
2	0,468	0,406	0,275	58,8	67,7	78,5
3	0,330	0,291	0,190	57,9	65,3	70,9
4	0,350	0,313	0,204	58,3	65,2	77,7
5	0,450	0,379	0,282	62,7	74,4	70,3
6	0,375	0,310	0,218	58,1	70,3	75,3

Il en résulte que de 71 à 80 $^0/_0$ des cendres nocives de la betterave passent dans le jus de diffusion. Il est à noter que dans le N° 5 où 2 diffuseurs seulement ont été chauffés à 80°, on a un épurement plus grand en cendres nocives, le résultat doit être encore vérifié.

Les expériences 3 et 4 montrent encore que l'épurement des cendres nocives est facilité par une élévation de la température plus que par un soutirage plus considérable.

Mouvement des éléments des cendres. — Quelques-uns des éléments minéraux sont en quantité si petite que les résultats ne peuvent être considérés comme certains, mais seulement comme approximatifs, ce qui suffit pour nos premières considérations. D'autre part, les eaux n'ont pu être analysées et elles fournissent aussi des éléments minéraux, comme le montre le total des éléments dosés, total souvent supérieur à 100.

Malgré cela, le tableau de nos résultats peut être de quelque intérêt ; des éléments des cendres de la betterave, les proportions suivantes $^0/_0$ passent dans ce jus.

	K^2O	Na^2O	CaO	MgO	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	P^2O^5	SO^3	Cl
1	80,4	78,6	11,9	67,7	13,1	52,3	66,0	—
2	80,2	80,0	11,3	68,1	39,2	85,9	61,3	—
3	76,0	—	10,3	62,1	12,1	79,2	63,9	88,0
4	82,5	—	13,7	60,0	11,9	82,3	71,1	92,0
5	82,8	80,9	12,6	65,5	30,0	73,3	73,5	90,0
6	77,9	—	5,8	163,3	27,0	80,1	77,3	84,4
Maximum . . .	82,8	80,9	13,7	68,1	39,2	85,9	77,3	92,0
Mixinum . . .	76,0	78,6	5,8	60,0	11,9	73,3	61,3	84,4
Différence entre maximum et minimum	8,8	2,3	7,9	8,1	—	12,6	16,0	7,6

Comme on voit, il y a de grandes différences d'épuisement pour les divers éléments : la chaux, le fer et l'alumine sont les moins épuisés, et cela parce qu'ils sont à l'état de combinaison peu solubles, avec les acides organiques. La magnésie et l'acide sulfurique ne passent que jusqu'à environ les 2/3 dans ce jus, tandis que la potasse, la soude, l'acide phosphorique et le chlore passent en grande partie dans ce jus.

L'écart entre le maximum et le minimum pour chaque élément indique, à notre avis, la limite dans laquelle la nature des racines et du travail de diffusion peuvent exercer leur influence. Cette influence n'est donc pas bien considérable du moins dans nos essais.

B. — Mouvement de l'azote a la diffusion

1° *Azote total et azote albuminoïde.* — Des nombreuses analyses de betteraves et de jus, on peut déduire, qu'il y a de grosses différences entre les taux d'azote. Nos tableaux montrent que plus il y a d'azote dans la racine, plus il en existe dans ce jus, non seulement d'une façon absolue, mais encore en $^0/_0$ de l'azote total de la racine. Cela dépend en première ligne de l'azote albuminoïde.

	$^0/_0$ de la racine		Azote albuminoïde $^0/_0$ azote total	$^0/_0$ de l'azote total passé dans le jus
	Azote total	Azote albuminoïde		
1	0,186	0,109	58,6	48,4
2	0,199	0,107	53,7	51,7
3	0,210	0,110	52,4	53,0
4	0,251	0,112	44,4	59,4
5	0,257	0,113	43,9	63,1
6	0,306	0,120	39,2	65,6

Ces chiffres montrent que plus la racine contient d'azote albuminoïde et moins le jus a pris de l'azote total de la betterave. Ce résultat s'explique par la diffusibilité médiocre de cet azote albuminoïde ; en second lieu, plus il y a d'azote total dans la racine moins l'azote albuminoïde $^0/_0$ du total est grand.

Nous avons cherché à vérifier ce résultat par l'analyse d'un grand nombre de racines, en déliminant ce rapport de l'azote albuminoïde à l'azote total :

Azote $^0/_0$ de la racine		Azote albuminoïde $^0/_0$ azote total	Azote $^0/_0$ de la racine		Azote albuminoïde $^0/_0$ azote total
total	albuminoïde		total	albuminoïde	
0,129	0,091	70,0	0,199	0,109	54,7
0,137	0,097	70,8	0,210	0,110	52,4
0,135	0,095	70,0	0,224	0,114	50,7
0,139	0,101	72,6	0,234	0,112	47,9
0,152	0,099	65,1	0,252	0,112	44,4
0,154	0,105	68,1	0,260	0,114	43,8
0,157	0,098	62,4	0,266	0,107	40,2
0,163	0,098	60,0	0,306	0,120	39,2
0,165	0,098	59,4	0,341	0,113	33,1
0,175	0,101	57,7	0,522	0,176	33,9
0,187	0,109	58,4	0,563	0,192	32,7
0,187	0,104	55,6			

La proportion d'albuminoïde °/₀ de l'azote total diminue visiblement quand la richesse en azote total augmente et le tableau précédent montre qu'il y a à cet égard de grandes différences suivant les betteraves, puisque la proportion varie entre 33 et 70 °/₀.

Les résultats ci-dessus semblent avoir une portée générale ; cependant le degré de maturation peut avoir de l'influence. En effet, le taux d'azote albuminoïde augmente à la pleine maturation.

	Azote total °/₀ racine	Azote albuminoïde °/₀ racine	Azote albuminoïde °/₀ total
a) Récolte prématurée	0,140	0,092	65,7
Maturation plus complète	0,140	0,102	72,1
b) Récolte prématurée	0,187	0,104	55,6
Maturation plus complète	0,187	0,109	58,4
c) Récolte prématurée	0,165	0,098	59,4
Maturation plus complète	0,166	0,166	62,6

Les racines incomplètement mûres peuvent avoir contenu plus d'azote diffusible. L'azote albuminoïde passe seulement en faible proportion dans ce jus, de 15 à 23 °/₀.

2° *Azote non albuminoïde.* — Si de l'azote total de la racine et du jus, on retranche l'azote albuminoïde, la différence en azote non albuminoïde donne :

Azote non albuminoïde		Azote non albuminoïde °/₀ racine	Azote non albuminoïde		Azote non albuminoïde °/₀ racine
°/₀ racine	°/₀ jus de diffusion		°/₀ racine	°/₀ jus de diffusion	
0,077	0,069	89.6	0,140	0,125	89,3
0,090	0,089	98,0	0,144	0,128	88,9
0,100	0,095	95,0	0,186	0,174	93,0

Il passe donc en moyenne 92,3 °/₀ de l'azote non albuminoïde de la racine dans le jus. Cet azote est beaucoup plus gênant que l'azote albuminoïde.

3° *Azote nocif.* — Il résulte de ce qui précède, que pour apprécier utilement la betterave, il faut non seulement considérer l'azote total, mais encore les éléments nocifs ou indifférents de celui-ci.

Pour la sucrerie, il faut considérer comme nocif, l'azote qui passe dans le jus de diffusion, et qui n'est pas modifié par l'épuration habituelle. Théoriquement c'est la différence entre l'azote total et la somme de l'azote albuminoïde, ammoniacal et amidé. Pratiquement on ne peut fixer exactement la quantité d'azote nocif, mais on peut néanmoins arriver à un résultat utilisable de la manière suivante : on dose l'azote total suivant Kjeldahl, l'azote albuminoïde suivant Rümpler ; l'azote ammoniacal et amidé est déterminé par distillation du jus chaulé, et celle ci est poussée jusqu'à ce que le jus soit réduit à un petit volume. On n'obtient pas ainsi, il est vrai tout l'azote amidé, mais comme on s'est placé dans les conditions de la pratique, le taux d'azote trouvé peut servir à calculer l'azote nocif.

Quelques exemples peuvent montrer les variations de l'azote nocif dans la betterave :

Azote °/₀ de la racine			Azote nocif	
total	albuminoïde	ammoniacal et amidé	°/₀ de la racine	°/₀ de l'azote total
0,300	0,120	0,052	0,134	43,8
0,315	0,127	0,053	0,135	42,8
0,266	0,107	0,036	0,123	46,2
0,260	0,114	0,046	0,100	38,5
0,234	0,112	0,021	0,101	43,2
0,224	0,114	0,025	0,085	37,9
0,187	0,104	0,014	0,069	36.9
0,175	0,101	0,011	0,063	36,0
0,165	0,098	0,014	0,053	32,1
0,160	0,100	0,011	0,049	30,6
0,154	0,104	0,007	0,042	27,3
0,141	0,091	0,009	0,042	29,8
0,135	0.093	0,007	0,035	25,9
0,129	0,090	0,006	0,033	25,6

De la composition ci-dessus, on peut déduire que la dose d'azote nocif augmente avec la quantité d'azote total et inversement. L'azote nocif varie entre 25 et 46 °/₀ de l'azote total.

Les betteraves pauvres en azote contenaient seulement 1/4 à 1/3 de l'azote total à l'état nocif ; tandis que pour les betteraves riches, la proportion de nocif atteint 50 °/₀ environ.

On trouve dans nos essais les proportions suivantes d'azote nocif dans les cossettes fraîches et dans le jus de diffusion.

Numéro de l'essai	Azote nocif		Azote nocif du jus $^0/_0$ racine
	$^0/_0$ de la racine	$^0/_0$ du jus	
1	0,114	0,092	87,9
2	0,112	0,090	89,2
3	0,088	0,067	89,3
4	0,082	0,069	95,1
5	0,141	0,113	91,3
6	0,070	0,053	87,7

De l'azote nocif, de la betterave il passe de 87,7 à 95. 1 $^0/_0$ dans ce jus de diffusion, par suite plus la betterave contiendra de cet azote nocif et plus le jus en renfermera également.

La signification de l'azote nocif et des cendres nocives pour l'appréciation de la betterave est bien claire ; puisque ces éléments ne changent pas pour la fabrication, on sera donc en état de prévoir la qualité des jus.

4° *Influence de la composition du jus de betteraves sur la qualité du jus de diffusion.* — La qualité du jus de diffusion dépend en première ligne de la composition de la betterave ; le travail de diffusion peut amener une certaine amélioration des jus, mais il est incapable d'en changer le caractère. Pour apprécier le jus de diffusion, nous avons trois éléments. sucre, azote nocif, cendres nocives ; le meilleur jus sera celui qui possédera les meilleurs rapports de ces trois éléments :

De nos analyses, il résulte que de 100 parties, il se diffuse.

Essais	1	2	3	4	5	6
Sucre	97,8	98,0	97,1	97,6	96,0	97,6
Cendres nocives	79,7	78,8	70,9	77,7	80,3	75,3
Azote nocif	87,9	89,2	89,3	95,1	91,3	87,7

Le sucre se diffuse donc plus vite dans ce jus que les cendres et l'azote nocif de la diffusion doit donner un rapport plus favorable entre le sucre et le non sucre permanent. Les chiffres suivants le montrent.

RAPPORT DU SUCRE AUX CENDRES NOCIVES

Essais	Cendres nocives $^0/_0$ de sucre		Diminution de cendres nocives
	Racine	Jus diffusion	
1	2,32	1,89	0,43
2	2,31	1,84	0,47
3	1,98	1,44	0,54
4	1,77	1,41	0,36
5	2,75	2,32	0,43
6	1,94	1,50	0,44

Le jus de diffusion contient donc toujours moins de cendres nocives que le jus de la betterave et en outre les betteraves renfermant le plus de cendres nocives, donnent les jus de diffusion aussi les plus riches en cet élément ; les mauvaises racines donnent les mauvais jus.

RAPPORT DU SUCRE A L'AZOTE NOCIF

Essais	Azote nocif $^0/_0$ de sucre		Diminution de l'azote nocif
	Racine	Jus diffusion	
1	0,68	0,62	0,06
2	0,66	0,60	0,06
3	0,55	0,50	0,05
4	0,50	0,48	0,02
5	0,97	0,93	0,04
6	0,40	0,37	0,03

La diffusion produit donc aussi une amélioration quant à l'azote nocif et les jus riches en cet élément proviennent aussi de betteraves qui en contiennent beaucoup.

Comme l'azote nocif comprend surtout des acides amidés et de la bétaïne, on peut connaître approximativement les proportions de ces corps. Si l'on admet pour eux, une teneur en azote de 10 $^0/_0$, il existerait 3,7 à 9,3 de ces substances $^0/_0$ de sucre. La première proportion répond à un bon, la seconde à un mauvais jus de diffusion.

Nos calculs ont été vérifiés par les résultats de l'épuration en pratique, puisque là les rapports du sucre en cendres nocives et à l'azote nocif sont demeurés sensiblement constants : la composition de la betterave a donc la plus extrême influence sur celle du jus, et le travail de diffusion ne peut modifier celle-ci d'une façon appréciable.

Pour obtenir des jus plus purs et moins de mélasse, il faut donc des betteraves contenant moins d'azote nocif et de cendres nocives, c'est-à-dire qu'il faut de bonnes semences et des engrais convenables.

Diffusion froide et chaude. — Dans ces derniers temps, on a parlé de diffusion chaude par opposition à la méthode usuelle qualifiée de diffusion froide et en Bohême quelques usines ont employé le procédé de diffusion chaude Melichar-Cerny. Nous avons pu prendre des échantillons de jus provenant de diffusion chaude, et aussi des échantillons provenant du travail de diffusion habituel, réalisé pendant quelques heures dans la même usine.

Les analyses montrent (essais III et IV) que le procédé Melichar-Cerny permet un travail plus économique en donnant un épuisement plus complet du sucre avec des soutirages moindres. Mais l'épuisement le plus complet existe, non seulement pour le sucre, mais encore pour le non sucre. Nous avons trouvé, en particulier, que les proportions d'azote nocif entraînées dans le jus étaient de 95,1 $^0/_0$ pour la diffusion chaude, contre 89,3 $^0/_0$ pour la diffusion froide ; de même, les cendres nocives passent dans les portions de 77,7 $^0/_0$ respectivement 70,9 $^0/_0$. Malgré cela, la diffusion chaude fournissait des masses cuites de bonne qualité. Comme dans le procédé Melichar-Cerny la température de diffusion peut être modifiée à volonté et que cette méthode ne diffère pas beaucoup du travail habituel, elle mérite notre attention.

Résumé

De nos études sur la diffusion, résultent les conclusions suivantes :

De 100 parties de sucre, il passe 96 à 98 dans le jus, suivant le procédé employé, plus avec la diffusion chaude ; la température dans la batterie paraît influencer l'épuisement plus que ne fait le soutirage.

La différence entre les taux de sucre de la betterave et du jus, varie entre 1,7 et 2,7.

Pour un même épurement, plus la différence est faible et plus le travail est économique.

De 100 parties de cendres vraies de la betterave, il en passe 66 à 71 dans ce jus, plus dans la diffusion chaude, les cendres nocives de la racine (alcalis, acide sulfurique et chlore) qui représentent 52,8 à 62,9 $^0/_0$ des cendres vraies, il passe dans ce jus, de 70,9 à 80,3 $^0/_0$. Dans la diffusion froide, moins (70,7) que dans la chaude (77,7.)

La chaux, l'oxyde de fer et l'alumine, passent en faible proportion (forment respectivement 6 à 14 $^0/_0$ et 12 à 39,2 $^0/_0$) il n'est pas certain que ces substances ne soient pas, au moins en partie, en sustention dans ce jus. Cette faible diffusion, trouve son explication dans le fait que ces oxydes sont dans la racine à l'état de sels insolubles ou peu solubles.

La magnésie se diffuse aussi relativement peu sur 60.68 $^0/_0$, probablement pour le motif précédent. En quantité considérables, se diffusent : K^2O — 76-83 $^0/_0$ — Na^2O 78-81 $^0/_0$ P^2O^5 473-86 $^0/_0$, SO^4H^2 — 66-77 $^0/_0$ et chlore 84 92 $^0/_0$.

L'azote albuminoïde passe en faible quantité — 15-23 $^0/_0$; l'azote albuminoïde représente 33 à 72 $^0/_0$ de l'azote total de la racine.

La proportion d'azote albuminoïde s'abaisse quand s'élève l'azote total, de sorte que les betteraves pauvres en azote sont proportionnellement riches en albuminoïde. Celui-ci s'augmente avec le degré d'avancement de la maturation. L'azote non albuminoïde passe dans la proportion de 92 $^0/_0$.

L'azote nocif, exprimé par la différence entre l'azote total et la somme de l'azote albuminoïde, ammoniacal et amidé, représente 25-46 $^0/_0$ de l'azote total. Les betteraves pauvres en azote contiennent seulement 1/4 à 1/3 de l'azote total à l'état nocif ; tandis que la proportion peut atteindre 50 $^0/_0$ pour les racines riches en azote.

Dans ce jus de diffusion il passe 87,7-95 $^0/_0$ de l'azote nocif de la racine.

La diffusion produit une épuration, en ce sens que la proportion de sucre aux cendres et à l'azote nocifs s'élève dans ce jus ; pour 100 parties de sucre, il y a moins d'azote et de cendres nocifs que ans la betterave.

Néanmoins les mauvaises racines, c'est-à-dire contenant plus de cendres et d'azote nocifs, dondnent aussi de mauvais jus, la qualité de ceux-ci dépendant de celle de la betterave.

Les doses de cendre et d'azote nocif sont à côté du taux de sucre, de bons caractères pour l'appréciation des betteraves.

Etudes sur la saturation des jus sucrés en pratique.

Par **M. Andrlik.**

(*Zeitsch. für Rubenzuck. Ind. in Böhmen*, XXVIII, 191.)

La saturation est un phénomène compliqué dans lequel interviennent des actions chimiques et mécaniques (action de masse). L'effet d'épuration est variable, suivant les jus traités et nous avons été conduits à chercher pourquoi la même marche pouvait fournir tantôt une bonne, tantôt une très mauvaise épuration. Ceci ne peut être étudié que par la composition chimique comparée des jus de diffusion et de saturation correspondants. Nous avons donc examiné, dans diverses usines, des échantillons moyens.

Le résultat de la saturation peut s'apprécier de deux façons : soit par la différence de composition entre ces jus de diffusion et de saturation, soit par la composition des écumes, qui renferment les matières éliminées. Ce dernier moyen convient mieux pour les petites différences d'épuration.

D'après la composition et le poids des écumes de la deuxième saturation, nous savons, par exemple, que les jus de deuxième et huitième saturation donnaient presque exactement la même composition chimique, alors que la deuxième éliminait 0,33-0,34 % en sucre et matières organiques, étant supposé une addition de 0,4-0-5 % CaO % betteraves à la deuxième saturation. Si l'on supprime toute addition de chaux à la deuxième saturation, l'effet épurateur de celle-ci disparaît presque entièrement, on peut voir à cet égard un travail paru dans le *Bull. Assoc. des chimistes*, 1903, p. 922. Nous voulons simplement donner ici les résultats des essais faits en pratique.

Rapport entre les cendres carbonatées et l'azote total dans les jus et les sirops, % sucre

Cendres carbonatées		Différence %	Azote total		Différence %
Jus diffusion	Sirops		Jus diffusion	Sirop	
5,51	3,82	33,1	1,39	0,80	42,4
5,10	4,10	19,6	1,32	0,81	38,6
4,53	3,40	24,9	1,18	0,68	42,3
4,51	4,07	9,7	1,52	0,96	36,8
3,47	2,31	33,4	0,65	0,45	30,8
3,18	2,25	29,2	0,72	0,55	23,6
2,77	2,04	26,3	0,75	0,48	36,0
2,60	1,92	26,1	0,66	0,40	39,4

Rapport entre les cendres carbonatées et l'azote total dans les jus et les sirops % de sucre.

L'élimination varie donc de 9,7 à 33,4 % pour les cendres carbonatées et de 23,6 à 42,4 % pour l'azote total.

Ces écarts devinrent moins inexplicables quand on divisa le non sucre en deux catégories, l'une éliminable par la saturation, l'autre que la saturation ne peut modifier, et il nous paraît que ce dernier est spécialement nocif, nous le désignerons sous le nom d'azote et de cendres nocives, dans les tableaux suivants, qui résument nos essais.

TABLEAU I

Usine I. — Triple saturation

	Jus diffusion	Sirop		% des cendres Jus diffusion	% des cendres Sirop
Saccharisation	15,050	60,590	K^2O	47,16	59,20
Polarisation	13,230	56,900	Na^2O	2,71	3,45
Quotient-pureté	88,000	93,870	CaO	2,31	2,20
Cendres carbonatées	0,312	1,143	MgO	8,67	0,30
Cendres réelles	0,259	0,965	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	1,00	0,37
Cendres nocives	0,180	0,816	P^2O^5	15,00	0,37
Azote total	0,093	0,256	SO^3	5,75	1,91
Azote albuminoïde	0,014	0,004	Cl	2,05	2,40
Azote ammoniacal et amidé	0,018	0,003	Insoluble	1,47	1,15
Azote nocif	0,064	0,249	Cendres réelles	86,12	71.35
Sucre inverti	0,112	0,000	Cendres nocives	57,67	66,96

$^0/_0$ de Sucre

	Jus diffusion	Sirop	Eliminé $^0/_0$	
			Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	113,600	104,500	—	—
Cendres carbonatées	2,350	2,010	0,34	14,5
Cendres réelles	2,010	1,440	0,57	28,3
Cendres racines	1,360	1,350	—	—
Azote total	0,702	0,449	0,253	36,0
Azote albuminoïde	0,106	0,007	0,099	93,4
Azote ammoniacal et amidé	0,136	0,007	0,129	94,8
Azote nocif	0,462	0,435	—	—
Sucre inverti	0,840	0,000	0,84	100,0
Matières organiques	11,600	5,060	6,54	56,4

TABLEAU II

USINE I. — DOUBLE SATURATION

	Jus diffusion	Sirop		$^0/_0$ des cendres	
				Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	14,5	58,44	K^2O	45,96	55,77
Polarisation	12,75	54,90	Na^2O	2,78	8,51
Pureté	87,9	93,9	CaO	2,69	1,91
Cendres carbonatées	0,300	1,078	MgO	9,05	0,20
Cendres réelles	0,258	0,775	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	0,98	0,20
Cendres nocives	0,168	0,740	P^2O^5	15,16	0,28
Azote total	0,089	0,244	SO^3	5,36	2,12
Azote albuminoïde	0,014	0,004	Cl	2,00	2,20
Azote ammonié et amidé	0,017	0,003	Insoluble	1,85	0,70
Azote nocif	0,058	0,237	Cendres réelles	85,83	71,89
Inverti	0,113	0,000	Cendres nocives	56,10	68,60

$^0/_0$ de Sucre

	Jus diffusion	Sirop	Eliminé $^0/_0$	
			Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	113,700	106,450	—	—
Cendres carbonatées	2,360	1,963	0,400	16,9
Cendres réelles	2,025	1,411	0,614	30,3
Cendres nocives	1,320	1,350	—	—
Azote total	0,700	0,444	0,256	36,5
Azote albuminoïde	0,109	0,005	0,104	95,5
Azote ammonié et amidé	0,133	0,007	0,126	94,7
Azote nocif	—	—	—	—
Inverti	0,850	0,000	0,850	100,0
Matières organiques	11,670	5,040	6,630	56,8

TABLEAU III

USINE II. — TRIPLE SATURATION

	Jus diffusion	Sirop		$^0/_0$ des cendres	
				Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	17,25	39,15	K^2O	45,08	58,43
Polarisation	14,92	35,80	Na^2O	6,60	4,79
Pureté	86,5	91,44	CaO	1,01	2,71
Cendre carbonatées	0,468	0,966	MgO	9,95	1,12
Cendres réelles	0,412	0,722	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	1,96	0,16
Cendres nocives	0,275	0,673	P^2O^5	15,47	0,31
Azote total	0,135	0,218	SO^3	4,53	3,67
Azote albuminoïde	0,022	0,003	Cl	2,45	2,80
Azote ammonié et amidé	0,023	0,006	Insoluble	0,90	0,79
Azote nocif	0,090	0,209	Cendres réelles	87,95	14,78
Inverti	0,175	0,000	Cendre nocives	58,68	69,69

% de Sucre

	Jus diffusion	Sirop	Eliminé % Jus diffusion	Eliminé % Sirop
Saccharisation	115,600	109,360	—	—
Cendres carbonatées	3,136	2,700	0,436	13,9
Cendres réelles	2,758	2,020	0,738	26,8
Cendres nocives	1,840	1,880	—	—
Azote total	0,901	0,609	0,292	32,4
Azote albuminoïde	0,147	0,009	0,138	93,9
Azote ammonié et amidé	0,150	0,019	0,131	87,3
Azote nocif	0,603	0,581	—	—
Inverti	1,170	0,000	1,170	100,0
Matières organiques	12,840	7,340	5,500	42,8

TABLEAU IV

USINE III. — TRIPLE SATURATION

	Jus diffusion	Sirop		% des cendres Jus diffusion	% des cendres Sirop
Saccharisation	17,20	40,43	K^2O	46,62	57,87
Polarisation	14,90	36,85	Na^2O	7,25	5,80
Pureté	86,60	91,16	CaO	1,05	2,98
Cendres carbonatées	0,463	1,073	MgO	9,95	1,98
Cendres réelles	0,419	0,833	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	1,83	0,30
Cendres nocives	0,282	0,747	P^2O^5	15,29	0,32
Azote total	0,139	0,234	SO^3	4,34	3,23
Azote albuminoïde	0,021	0,004	Cl	2,73	2,75
Azote ammonié et amidé	0,026	0,007	Insoluble	1,44	2,37
Azote nocif	0,092	0,223	Cendres réelles	90,50	77,60
Inverti	0,170	0,000	Cendres nocives	60,94	69,65

% de Sucre

	Jus diffusion	Sirop	Eliminé % Jus diffusion	Eliminé % Sirop
Saccharisation	111,430	109,600	—	—
Cendres carbonatées	3,107	2,910	0,197	6,3
Cendres réelles	2,804	2,250	0,554	19,3
Cendres nocives	1,895	2,030	—	—
Azote total	0,933	0,635	0,298	31,9
Azote albuminoïde	0,141	0,011	0,131	92,8
Azote ammonié et amidé	0,172	0,018	0,154	83,7
Azote nocif	0,620	0,606	—	—
Inverti	1,140	0,000	1,140	100,0
Matières organiques	12,600	0,350	5,290	41,9

TABLEAU V

USINE II. — DOUBLE SATURATION

	Jus diffusion	Sirop		% des cendres Jus diffusion	% des cendres Sirop
Saccharisation	16,10	70,73	K^2O	44,80	56,40
Polarisation	14,50	66,40	Na^2O	6,10	8,06
Pureté	90,0	93,90	CaO	2,24	2,21
Cendres carbonatées	0,350	1,338	MgO	9,82	0,06
Cendres réelles	0,317	0,815	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	1,48	0,31
Cendres nocives	0,204	0,765	P^2O^5	17,70	0,51
Azote total	0,091	0,291	SO^3	5,02	1,85
Azote albuminoïde	0,012	0,004	Cl	1,80	2,40
Azote ammonié et amidé	0,016	0,004	Insoluble	1,64	0,23
Azote nocif	0,063	0,283	Cendres réelles	90,60	72,03
Inverti	0,139	0,000	Cendres nocives	58,45	68,71

	°/₀ de Sucre		Eliminé °/₀	
	Jus diffusion	Sirop	Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	111,000	106,500	—	—
Cendres carbonatées	2,410	2,010	0,400	16,6
Cendres réelles	2,183	1,448	0,730	33,7
Cendres nocives	1,400	1,380	—	—
Azote total	0,628	0,438	0,190	30,2
Azote albuminoïde	0,083	0,006	0,077	92,7
Azote ammonié et amidé	0,110	0,006	0,104	94,5
Azote nocif	0,434	0,426	—	—
Inverti	0,950	0,000	0,950	100,0
Matières organiques	8,820	5,050	3,770	42,7

TABLEAU VI

Usine IV. — Triple saturation. — Sulfitation a la IIIe

	Jus diffusion	Sirop		°/₀ des cendres Jus diffusion	°/₀ des cendres Sirop
Saccharisation	17,20	50,00	K^2O	42,34	50,13
Polarisation	14,79	45,53	Na^2O	4,67	—
Pureté	86,00	91,00	CaO	2,12	10,56
Cendres carbonatées	0,560	1,555	MgO	14,38	0,92
Cendres réelles	0,477	1,170	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	1,33	0,21
Cendres nocives	0,320	1,053	P^2O^5	8,52	0,20
Azote total	0,170	0,311	SO^3	4,61	6,05
Azote albuminoïde	0,024	0,005	Cl	5,59	6,21
Azote ammonié et amidé	0,046	0,010	Insoluble	1,65	0,43
Azote nocif	0,100	0,296	Cendres réelles	85,24	75,48
Inverti	0,270	0,000	Cendres nocives	57,21	67,93

	°/₀ de Sucre		Eliminé °/₀	
	Jus diffusion	Sirop	Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	116,300	109,800	—	—
Cendres carbonatées	3,780	3,400	0,380	7,1
Cendres réelles	2,220	2,566	0,654	17,6
Cendres nocives	2,160	2,307	—	—
Azote total	0,150	0,683	0,467	40,6
Azote albuminoïde	0,162	0,012	0,150	92,6
Azote ammonié et amidé	0,311	0,022	0,289	90,0
Azote nocif	0,676	0,649	—	—
Inverti	0,830	0,000	1,830	100,0
Matières organiques	13,180	7,230	5,950	45,1

TABLEAU VII

Usine IV. — Triple saturation. — Sulfitation a la IIIe

	Jus diffusion	Sirop		°/₀ des cendres Jus diffusion	°/₀ des cendres Sirop
Saccharisation	14,50	50,00	K^2O	39,16	39,36
Polarisation	12,13	43,85	Na^2O	12,05	12,13
Pureté	83,70	87,70	CaO	1,43	9,82
Cendres carbonatées	0,450	1,780	MgO	11,93	0,49
Cendres réelles	0,382	1,353	$(Fe\text{-}Al)^2O^3$	2,19	0,12
Cendres nocives	0,283	1,130	P^2O^5	5,05	0,11
Azote total	0,176	0,419	SO^3	4,96	2,98
Azote albuminoïde	0,023	0,005	Cl	6,70	6,74
Azote ammonié et amidé	0,040	0,018	Insoluble	1,39	0,52
Azote nocif	0,113	0,396	Cendres réelles	84,86	72,34
Inverti	0,300	0,000	Cendres nocives	62,87	62,21

°/₀ de Sucre

	Jus diffusion	Sirop	Eliminé °/₀	
			Jus diffusion	Sirop
Saccharisation	119,500	114,000	—	—
Cendres carbonatées	3,710	1,060	0,35 acccoissem.	9 accroissement
Cendres réelles	3,150	2,930	0,220	7,0
Cendres nocives	2,330	2,480	—	—
Azote total	1,451	0,955	0,496	34,2
Azote albuminoïde	0,190	0,011	0,178	93,3
Azote ammonié et amidé	0,330	0,040	0,290	87,8
Azote nocif	0,930	0,904	—	—
Inverti	2,460	0,000	2,460	100,0
Matières organiques	16,350	11,070	5,280	32,4

Observations sur les tableaux précédents

Usine I. Triple saturation. — Chaux ajoutée, 2,1 °/₀ à la première et 0,4 °/₀ à la seconde saturation. Pour la première saturation on commence à 75° et on finit à 88°, avec une alcalinité de 0,09 à 0,10 °/₀ CaO, puis on passe au filtre-presse. A la seconde saturation, on débute à 88 et on finit à 94, avec une alcalinité de 0,06 °/₀. A la troisième saturation, on pousse presque à neutralité et on fait bouillir le jus.

Usine I. Double saturation. — Même travail que précédemment à la première carbonatation, on ajoute 0,4 °/₀ de chaux à la deuxième, sature à 88° jusqu'à 0,015 °/₀ CaO et fait bouillir.

Usine II. Triple saturation. — A la première saturation, 2,83 °/₀ et à la deuxième 0,43 °/₀ en chaux. Alcalinité et températures comme pour l'usine I. Le poids d'écume, par °/₀ de betteraves est :

II. Saturation	2,01
III. »	0,10

Usine II. Double saturation. — A la deuxième carbonatation, 0,43 °/₀ en chaux et saturé à 0,01 °/₀ de CaO, pour une température de 88° ; le jus est porté à ébullition puis filtré, on obtient comme poids d'écumes, 2,27 °/₀ de la betterave.

Usine III. Triple saturation. — A la première saturation, 2,5 °/₀ en chaux, chauffé entre 75 et 88° et carbonaté à 0,09 °/₀ CaO. A la deuxième carbonatation, addition de 0,2 °/₀ en chaux, saturé à 0,045 °/₀ CaO chauffé à 94°, pour la troisième saturation, poussée à 0,015 °/₀ CaO, sans addition nouvelle de chaux.

Usine IV. Tableau VI et VII. — Mauvaises betteraves, riches en azote, chaux, 3,75 °/₀ à la première, chauffé à 95 et saturé à 0,11 °/₀ CaO. Pour la deuxième saturation, le jus est poussé à ébullition, additionné de 0,5 °/₀ CaO et carbonaté à 0,06 °/₀ CaO, puis filtré. Comme troisième saturation, pas d'addition de chaux, et sulfitation à 95° jusqu'à 0,01-0,05 °/₀ CaO.

Nos essais nous conduisent aux conclusions suivantes :

Matières organiques. — Dans ce jus de diffusion, nous déduisons les matières organiques par différence entre l'indication du saccharimètre, le sucre et les cendres réelles. Le saccharimètre donne un chiffre un peu plus fort comme matière sèche, mais la dessiccation du jus donne en revanche un poids trop bas, de sorte que les deux nombres sont inexacts, comme il s'agit de comparaison, il n'y a pas pour nous d'inconvénients à considérer la matière sèche apparente pour le calcul des matières organiques. Pour les sirops, on a déterminé la matière sèche réelle.

L'élimination de matière organique à la saturation varie entre 32,4 et 56,8 °/₀, le taux de matière organique, dans le jus de diffusion, monte en même temps que celui de l'azote ; les jus riches en azote sont ordinairement pauvres en matières précipitables, car leur azote est surtout amidé, il n'est pas éliminé à la saturation : le tableau VII le montre nettement.

Cendres nocives et azote nocif. — Comme il a été dit, au début, il convient de considérer dans le non sucre, deux catégories de substances, les unes, non précipitables à la saturation, les autres au contraire, précipitables par celle-ci nous considérerons d'abord les premières, c'est-à-dire envisager les cendres nocives et l'azote nocif ; nous réunissons ci-dessous les résultats de nos sept essais.

Cendres nocives et azote nocif dans le jus de diffusion et les sirops

°/₀ de sucre

Numéros	Azote nocif			Cendres nocives		
	Jus de diffusion	Sirop	Différence	Jus de diffusion	Sirop	Différence
I	1,36	1,35	— 0,01	0,462	0,435	— 0,027
II	1,32	1,35	+ 0,03	0,455	0,432	— 0,023
III	1,90	2,03	+ 0,13	0,620	0,606	— 0,014
IV	1,84	1,88	+ 0,04	0,603	0,581	— 0,022
V	1,40	1,38	— 0,02	0,434	0,426	— 0,008
VI	2,16	2,31	+ 0,15	0,676	0,649	— 0,027
VII	2,33	2,48	+ 0,15	0,930	0,904	— 0,026

En faisant abstraction des essais III, VI et VII pour lesquels, il peut y avoir des erreurs d'expériences, on voit que la variation des cendres nocives pendant la saturation est faible et qu'elles peuvent être considérées comme constantes. Les écarts ne sont notables que pour l'acide sulfurique surtout quand on a sulfité. Pour l'azote nocif, il y a constamment une faible diminution, mais elle peut bien être attribuée à la méthode de dosage de l'azote amidé.

Le sirop est en moyenne de 0,021 (0,008 à 0,027) plus pauvre en azote nocif que le jus de diffusion, il est vraisemblable que ce petit écart disparaîtrait si nous possédions une méthode sûre pour l'azote ammonié et l'azote amidé ; on peut donc considérer comme à peu près constant l'azote nocif pendant la saturation. Si l'on admet la constance de l'azote et des cendres nocives, on peut obtenir des conclusions intéressantes.

La plus importante est que les jus de diffusion contenant beaucoup de cendres nocives, sont aussi riches en azote et qu'avec un taux élevé d'azote, la pureté du jus s'abaisse, la proportion des matières organiques s'élevant, ou ce qui revient au même, les jus deviennent mauvais. De même pour les sirops, les matières organiques augmentent en même temps que l'azote nocif et les cendres nocives.

Cendres réelles et nocives dans les jus de diffusion et les sirops

D'après de nombreuses analyses, nous avons constaté qu'entre les cendres réelles, et les cendres nocives, il n'existait pas un rapport véritablement constant, mais qu'en moyenne, pour les jus de diffusion, les cendres réelles étaient 1,49 fois plus grandes que les nocives. Le rapport est plus constant dans les sirops et il a été trouvé de 1,043 ; dans les sirops anormaux, provenant de jus riche et inverti, la dose de cendres réelles augmente, par suite de la chaux, et le rapport précédent s'élève aussi.

Si l'on connait le taux de cendres carbonatées d'un jus de diffusion, on peut en déduire avec une approximation suffisante les cendres nocives, car nous avons trouvé d'après les analyses effectuées jusqu'ici que 100 parties de cendres carbonatées renfermaient 57,3 parties de cendres nuisibles. D'autre part les cendres nuisibles $^0/_0$ de sucre sont les mêmes dans le jus et dans le sirop, et comme le rapport des cendres réelles aux cendres nocives est de 1,043 dans le sirop, on peut aussi calculer les cendres réelles du sirop.

Azote total et nocif : leur rapport avec l'azote éliminé a la saturation et a la concentration

Sur 100 parties de sucre on a trouvé dans les jus de diffusion

Numéros	Azote total	Azote nocif	Azote nocif $^0/_0$ du total	$^0/_0$ de l'azote total	
				Azote éliminable	Azote éliminé
I.	0,702	0,462	65,8	34,2	36,0
II.	0,700	0,455	65,0	35,0	36,5
III.	0,901	0,603	66,7	33,3	32,4
IV.	0,933	0,620	66,4	33,6	31,9
V.	0,628	0,434	69,1	30,9	30,2
VI.	1,150	0,676	59,1	40,9	40,6
VII.	1,451	0,930	64,1	35,9	34,2

On constate une concordance parfaite entre les chiffres des deux dernières colonnes, et l'azote réellement éliminé est bien celui que nous calculons d'avance par différence entre l'azote total et l'azote nocif.

La proportion d'azote nocif représente dans nos essais, en moyenne 65,2 $^0/_0$ du total, les extrêmes étant 59,1 et 69,7. Nous serons près de la vérité en admettant qu'il est les 2/3 de l'azote total. Ces essais seront continués, mais on peut déjà tirer parti de ce facteur pour calculer l'azote nocif.

Azote albuminoïde dans les jus de diffusion

L'azote albuminoïde vraie de 13,1 à 16,3 $^0/_0$ de l'azote total, soit en moyenne 14,7 $^0/_0$ et de cet azote albuminoïde 93 $^0/_0$ sont éliminés à la saturation. La plus grande partie passe dans les écumes de première saturation.

Azote ammonié et amidé dans le jus de diffusion

Il représente environ 20 $^0/_0$ de l'azote total, les extrêmes étant 17 et 27 $^0/_0$, et disparaît à l'état d'ammoniaque pendant la concentration en proportion qui varie entre 83,7 et 94,7 suivant la densité du sirop.

Relation entre les puretés du sirop et les jus de diffusion

La qualité de jus de diffusion est le facteur le plus important pour la pureté du jus saturé et du sirop ; le non sucre permanent est le moyen le plus sûr d'apprécier la qualité du jus de diffusion et de jus carbonaté.

Ce non sucre permanent, formé par l'azote nocif et les cendres nocives, étant déterminé par le jus,

nous sera connu pour le jus carbonaté, c'est-à-dire que nous sommes en état de prévoir la pureté du jus saturé.

Nous avons montré antérieurement comment on pouvait calculer la portion inorganique de non sucre ; pour la partie organique, on peut utiliser son rapport à l'azote total.

D'après nos analyses, le non sucre organique représente 11,3 à 12,6, en moyenne 11,9 fois l'azote total pour les sirops. Si donc on multiplie l'azote nocif par 11,9 on obtient approximativement les matières organiques du sirop et en l'ajoutant au non sucre inorganique, nous aurons le non sucre total et par suite la pureté.

Donnons un exemple pour un jus de diffusion ayant la composition suivante :

Sucre	14,90 $^0/_0$
Cendres carbonatées	0,35 »
Azote total	0,091 »

Par suite :

Cendres nocives.	$0{,}35 \times 0{,}573 = 0{,}2005$
Azote nocif	$0{,}091 \times 2/3 = 0{,}0607$
Cendres réelles du jus saturé.	$104{,}3 \times \frac{0{,}2005}{14{,}9} = 1{,}44$

L'azote nocif du jus de diffusion, $^0/_0$ de sucre est 0,447, par suite le non sucre inorganique est approximativement $0{,}447 \times 11{,}9 = 5{,}52$ et le non sucre total $5{,}52 \times 1{,}44 = 6{,}76$ $^0/_0$ de sucre. La pureté du jus saturé sera donc $\frac{100}{106{,}76} \times 100 = 93{,}7$, la détermination directe fournit 93,9.

Il est évident que de nouvelles déterminations conduiront encore à des évolutions plus précises.

Ces études montrent déjà un point important, c'est que le travail de saturation, peut être très bien fait et donner des sirops défectueux, si le jus de diffusion lui-même laisse à désirer. Il faut se rendre compte de ce que peut donner au maximum le travail d'épuration, et c'est ce que permet de faire le calcul précédent.

Résumé

1° La quantité de non sucre éliminé par la saturation, est variable et dépend de la composition du jus de diffusion par suite, dans la plupart des cas, le travail de saturation n'est pas à incriminer.

2° Les matières organiques sont éliminées dans la proportion de 32 à 57 $^0/_0$.

3° Les cendres réelles entre 7 et 34 $^0/_0$.

4° L'azote total, de 30,2 à 40,6 $^0/_0$.

5° Le non sucre du jus de diffusion doit être considéré comme formé de deux parties, l'une éliminable, l'autre permanente et qui doit être désignée comme non sucre nocif.

6° La détermination du non sucre nocif, telle qu'elle se déduit des cendres nocives et de l'azote nocif permet de calculer d'avance l'effet maximum de la saturation.

7° Les essais ont montré la constance des éléments nocifs, azote et cendres.

8° D'après les analyses de jus de diffusion et de sirop effectuées jusqu'ici (30 environ) les cendres nocives représentent en moyenne 57,3 $^0/_0$ des cendres carbonatées, et les cendres réelles dont la moyenne 1,49 fois plus grandes que les nocives. Ce rapport n'est pas absolument constant ; il y a au contraire rapport constant entre les cendres nocives et les cendres réelles pour les sirops de masses cuites, les cendres réelles étant 1,043 fois les nocives. Ce rapport augmente pour les betteraves riches en sucre inverti.

9° Il est impossible de calculer les cendres réelles ou jus saturé d'après les cendres carbonatées du jus de diffusion.

10° La saturation et la concentration élimine vraiment l'azote calculé comme éliminable.

11° Cet azote éliminé consiste en azote albuminoïde et en azote ammonié ou amidé ; la proportion d'azote albuminoïde est en moyenne 14,7 $^0/_0$ en total (13,1 à 17,3) et l'élimination atteint 93 $^0/_0$ qu'on retrouve dans les écumes.

La proportion d'azote ammonié et amidé est en moyenne 20,2 $^0/_0$ du total (17 à 27) ; elle augmente pour les betteraves riches en azote, il est éliminé à l'état d'ammoniaque dans la proportion de 84 à 90 $^0/_0$ suivant concentration du sirop.

Les autres formes d'azote ne peuvent être éliminées d'une façon appréciable à la saturation.

12° Dans ce jus de saturation, il reste en moyenne au 2/3 de l'azote total du jus de diffusion. Cet azote est nocif pour l'épuration antérieure.

Cet azote nocif comprend principalement des acides amidés et de la bétaïne et peut être considéré comme une mesure du non sucre organique des jus saturés. Dans nos essais, pour une partie d'azote nocif, il y avait 11,9 p. en moyenne de non sucre organique ; multipliant par 11,9 l'azote nocif du jus de diffusion, on pourra donc calculer à 0,5 $^0/_0$ pour la pureté du jus saturé et prévoir l'effet maximum de la saturation.

QUELQUES TRAVAUX RELATIFS AUX ACTIONS LIPOLYTIQUES

Sur la Lipase et la réversibilité de son action

Par MM. Kastle et Lœwenhart

(*Am. Chem. Journal*, XXIV, p. 491).

L'un de nous (Lœwenhart) a suggéré que la lipase pouvait effectuer la synthèse des matières grasses, à partir de la glycérine et des acides gras, exactement comme elle dédoublait les corps gras ; comme la littérature relative à la lipase est peu abondante, nous avons étendu le champ primitivement projeté d'investigation.

La meilleure source de lipase est le pancréas du porc. On extrait l'organe, en moins de 30 minutes après la mort, on détache autant que possible la graisse, et on broie avec du sable blanc grossier ; la macération est faite avec de l'eau ou de la glycérine ; cependant il a paru meilleur de couper le pancréas en menus fragments et de le conserver dans l'eau chloroformée, au froid, jusqu'à ce qu'on puisse l'utiliser. L'activité de l'enzyme est éprouvée d'abord sur le beurre, en se servant de tournesol comme indicateur, et en notant le temps nécessaire pour que le papier bleu vire nettement au rouge. L'hydrolyse est lente en général pour les matières grasses et un essai préalable a montré qu'elle était la plus énergique pour le butyrate d'éthyle. C'est cet éther qui sera employé dans les essais suivants. Sauf indication contraire, cet éther présente en outre l'avantage que son dédoublement par l'eau seule est insignifiant à la température adoptée. Dans un tube, on met 4 centimètres cubes d'eau, 0,1 cc. de toluène et 0,26 cc. de butyrate d'éthyle. Le tube bouché est chauffé au degré voulu, 40° d'habitude, en 5 minutes, et ensuite on introduit 1 centimètre cube de la solution d'enzyme. Après chauffage, pendant le temps désiré, 15 minutes en général, on refroidit à 0°, et on titre à la potasse N/20 en présence de tournesol. On retranche la potasse capable de neutraliser la solution d'enzyme soit 0,1, 0,2 cc. Le dédoublement complet du butyrate employé répond à une addition de 39,7 cc. de KOH N/20.

De nombreux essais de contrôle ont prouvé que la saponification était bien due à l'enzyme et que l'action des bactéries était éliminée par le toluène ou le thymol. On a comparé d'autre part l'action exercée par des extraits de diverses concentrations du pancréas. Soit à 10, 20 et 50 %. Enfin on a examiné l'action lipolytique exercée par d'autres tissus du porc, par rapport au pancréas. Avec le butyrate d'éthyle, en 40 minutes, à 40°, les doses de potasse ajoutées dans les conditions précédemment indiquées, et les pourcentages d'éther décomposés sont les suivants :

	KOH N/20 (cent. cubes)	Hydrolyse %		KOH N/20 (cent. cubes)	Hydrolyse %
Pancréas	1,4	3,52	Foie	4,1	10,29
Rein	0,7	1,76	Glande sous maxillaire	0,5	1,26

Le foie de porc se montre donc très actif, en le comparant au foie d'autres animaux, bœuf, mouton, poulet, en extrait aqueux à 5 %, l'action durant 15 minutes à 40° on trouve avec le butyrate d'éthyle :

	Hydrolyse %
Foie de porc	8,66
Foie de mouton	4,77
Foie de canard	2,70
Foie de bœuf	2,20
Foie de poulet	1,95

Une action lipolytique a été observée aussi pour l'estomac de porc — on a broyé 25 grammes de la muqueuse de l'estomac avec du sable et de l'eau, et la macération passée sur toile a été complétée à 100 centimètres cubes. — L'extrait agit sur les corps gras en milieu neutre, mais il est rendu inactif par l'acide chlorhydrique ajouté en quantité correspondant à peu près à celle existant dans le suc gastrique.

On emploie 3 solutions A, B, C. — Le liquide A contient 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 0,6 % et 5 centimètres cubes de la macération de muqueuse stomacale — cela représente 0,3 % HCl.

Dans B, on a 5 centimètres cubes de macération et 5 centimètres cubes d'eau, enfin dans C, 5 centimètres cubes d'acide HCl à 0,6 % et 5 centimètres cubes d'eau. On n'observe pas de décomposition du butyrate d'éthyle, plus grande pour l'une que pour l'autre, c'est-à-dire que l'acide HCl à 0,3 % empêche l'action lipolytique de la muqueuse stomacale. Cette action ne peut donc se produire qu'au début de la digestion.

D'autres essais montrent que la lipase stomacale, mise au contact de l'acide à 0,3 % HCl a perdu définitivement son activité, et par suite qu'en passant dans l'intestin, l'enzyme ne peut pas davantage effectuer son travail.

1° 2 centimètres cubes de macération active de muqueuse stomacale, 2 centimètres cubes d'acide à 0,6 % HCl et 0,1 cc. de toluène. Le mélange chauffé 10 minutes à 40°, est exactement neutralisé par la potasse KOH N/20 en présence de tournesol ; on ajoute 0,26 cc. de butyrate d'éthyle, et on maintient à 40°, le liquide resté neutre ;

2° Un essai identique donne le même résultat ;

3° 2 centimètres cubes de macération, 2 centimètres cubes d'eau, 0,1 cc. de toluène. Chauffé à 40° pendant 10 minutes et additionné de 0,2 cc. teinture de tournesol, 6,8 cc. d'eau et 0.26 cc. butyrate d'éthyle. Le mélange placé à 40° devient rouge en 5 minutes, et après 25 minutes, la neutralisation exige 0,7 cc. KOH N/20. Après cette neutralisation, le liquide rougit de nouveau si on le replace au bain à 40°.

On constate de même que le petit intestin (duodenum et une partie du jejunum) possède à poids égal, une action lipolytique égale aux 3/4 de celle du pancréas de porc).

Influence de la filtration. — Dans notre premier travail, nous cherchions à obtenir la solution d'enzyme parfaitement limpide, et cela au moyen de plusieurs filtrations ; il ne restait alors qu'une légère opalescence, mais l'action lipolytique était des plus faibles. Au contraire, en passant simplement sur du coton, la macération de pancréas, on obtenait un liquide très actif. On en pouvait conclure que la filtration diminuait le pouvoir lipolytique ; ce point a été vérifié non seulement pour les extraits aqueux et glycérinés du pancréas et du foie, mais encore, pour la pancréatine de Parke Davis and C°. Un extrait de foie montre une hydrolyse de 6,3 % du butyrate d'éthyle après 15 minutes à 40°, avant filtration, et seulement de 2,7 % après plusieurs filtrations. Le même fait a été signalé pour d'autres enzymes (Brown et Morris, *Chem. Soc. Trans.* **1893-1904**).

L'élimination de la lipase, en même temps que des matières en suspension, a été observée dans un autre cas. En faisant réagir sur le butyrate d'éthyle à 40°, une macération pancréatique, l'acide butyrique mis en liberté précipite des albuminoïdes. En filtrant, le liquide n'avait plus qu'une activité très médiocre, tandis que la matière retenue était très énergique. Il faut donc s'abstenir de filtrer la macération.

Stabilité de la Lipase. — On recommande, en général, d'utiliser, pour la préparation de la lipase, les organes, peu de temps après la mort de l'animal. Il est certain que, comparée à beaucoup d'autres enzymes, la lipase est vraiment instable ; toutefois elle ne disparaît pas complètement du pancréas. En effet, l'action de la macération faite le 19 juillet, sur du pancréas frais, donnait une hydrolyse de 6,1 % du butyrate d'éthyle, la macération du même pancréas préparée le 26 juillet, hydrolyse, à conditions identiques, en 15 minutes à 40°, seulement 2,5 % en butyrate, soit une chute de 60 %.

On peut conserver longtemps l'activité, en séchant à l'air, le pancréas broyé avec du sable, avec addition de thymol. La masse est conservée au froid et à l'abri de la lumière en flacon bouché. Une macération laissée à 1°, non seulement garde son activité, mais même l'augmente un peu. Les extraits glycérinés paraissent plus stables que les macérations aqueuses.

Influence de la température sur l'activité de la lipase. — Hanriot (*C. R.*, CXXIV, 235) a indiqué l'optimum à 55°, la décroissance sensible à 60° et une destruction à 72°. Vis-à-vis le butyrale d'éthyle, l'énergie de l'action augmente plus ou moins régulièrement de 0 à 40°, et diminue ensuite lorsque la température s'élève. Après un chauffage de 5 minutes entre 65 et 70°, une macération pancréatique perd toute activité. La variation d'activité avec la température est beaucoup plus grande pour les macérations hépatiques comme le montrent les chiffres suivants, se rapportant à 30 minutes pour diverses températures et en butyrate d'éthyle.

Température	Extrait pancréatique hydrolyse %	Température	Extrait hépatique hydrolyse %
40°	2,8	40°	11,3
30°	3,1	30°	5,9
20°	2,5	20°	5,27
10°	1,88	10°	3,89
0°	1,25	0°	2,26
		— 10°	0,70

Des résultats analogues ont été obtenus par Hanriot (*C. R.*, CXXIV, 778) pour le sérum et la lipase pancréatique. Cet auteur a constaté, par exemple, que le dédoublement de la monobutyrine est le même entre 15° et 42° pour la lipase pancréatique, tandis qu'à 42° il est de beaucoup plus grand qu'à 15° pour la lipase du sérum.

En relation avec ces faits, il faut noter que Schmiedeberg établit une différenciation entre les enzymes du foie, séparant l'acide hippurique, les matières grasses etc., et la lipase du pancréas. Au contraire, Nencki montre que le pancréas dédouble l'acide hippurique.

Stabilité relative de divers éthers vis-à-vis la lipase. — Il est bien connu que les éthers autres que les corps gras peuvent être hydrolysés dans l'intestin. Baas (*Zeits. für physiol. Chemie*, **1890**, 416) trouve que dans l'intestin du chien, l'hydrolyse du salol atteint 69 % dans un essai et 44 % dans un autre ; de même, 24,7 % et 21,2 % pour les salicylates de méthyle et d'éthyle. Heritsch a constaté l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle par la lipase. Nous avons déterminé l'intensité de l'hydrolyse pour les divers

éthers éthyliques, formiate, acétate, propionate, butyrate toujours dans les mêmes conditions, en employant 2 molécules milligrammes de l'éther pour 1 centimètre cube de macération du pancréas. On a trouvé 2 séries où l'activité de la macération n'était pas la même.

	Hydrolyse °/₀	
	I	II
Formiate d'éthyle	1,60	1,75
Acétate d'éthyle	0,93	1,75
Propionate d'éthyle	1,05	2,87
Butyrate d'éthyle	3,13	4,37

L'ordre est le même, et il semble que l'action hydrolysante augmente avec le poids moléculaire de l'acide. Le formiate d'éthyle étant déjà hydrolysé par l'eau, ce dédoublement relativement grand s'explique.

On a étudié comparativement l'action hydrolysante de divers acides sur l'acétate d'éthyle ; en employant des solutions normales de ces acides, chaque tube contient 4 centimètres cubes d'eau et 0,176 gr. d'acétate d'éthyle.

Liquide	Action en minutes	Hydrolyse °/₀	Acide	Action en minutes	Hydrolyse °/₀
Eau	15	0,13	Acétique	15	0,13
Eau	60	0,00	Acétique	60	1,00
Acide chlorhydrique	15	6,14	Butyrique	15	0,00
Acide chlorhydrique	60	11,15	Butyrique	60	0,00

On a suivi l'action avec l'acide chlorhydrique normal.

Temps	Hydrolisé °/₀	Temps	Hydrolisé °/₀
15 minutes	6,14	60 minutes	20,43
30 »	11,15	90 »	26.95
45 »	15,29	120 »	35,21

De même, l'action des acides chlorhydrique et acétique sur le butyrate d'éthyle donne.

	Temps	Hydrolyse °/₀
Acide chlorhydrique	30 minutes	0,12
	60 »	2,00
	90 »	3,25
	120 »	3,75
Acide acétique	30 minutes	0,00
	60 »	0,25
	90 »	0.25
	120 »	0,75

Il faut remarquer que les macérations pancréatique et hépatique, hydrolysent le butyrate beaucoup mieux que l'acétate, bien que ce dernier soit entièrement dissous dans les conditions de l'expérience. Au contraire, l'acide chlorhydrique attaque beaucoup plus l'acétate que le butyrate d'éthyle. Aucune explication ne peut être donnée de ces différences.

Action des antiseptiques sur la lipase. — On a opéré avec l'acide salicylique, en présence de thymol, et observé un décroissement de l'action lipolytique, à mesure qu'augmentait la dose pancréatique ; elle est très faible avec 0,1 °/₀. D'autre part, la lipase en présence de 4 fois son volume de solution à 2/1 000 de diverses substances a donné sur le butyrate d'éthyte :

Eau pure	4,52
Acide cyanhydrique	4,23
Thymol	4,02
Bichlorure de mercure	0,75
Nitrate d'argent	0,38
Acide salicylique	0,00
Fluorure de sodium	0,00

Dans d'autres séries, on a opéré avec 3 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube de solution antiseptique à 1 °/₀₀, 1 centimètre cube de macération du foie ou du pancréas, 0,26 cc. butyrate d'éthyle, action de 15 minutes à 40°. La concentration de la macération était 10 °/₀ pour le foie et 20 °/₀ pour le pancréas.

	Macération hépatique Hydrolyse °/₀
Eau	8,54
Aldéhyde formique	9,29
Iodoforme	8,78
Chlorhydrate de cocaïne	8,78
Sulfate de strychnine	8,66
Phénol	8,28
Toluène	8,28
Chloroforme	8,16
Chlorure de mercure	8,03
Bromoforme	6,28
Thymol	7,28
Acide cyanhydrique	6,90
Acide salicylique	6,53
Nitrate d'argent	6,40
Acide osmique	5,02
Fluorure de sodium	1,13
Acide chlorhydrique	0,63
Acide fluorhydrique	0,63

	Macération pancréatique Hydrolyse °/₀
Eau	6,75
Bromoforme	6,90
Chloroforme	6,75
Peroxyde d'hydrogène	6,27
Aldéhyde formique	6,02
Acide salicylique	6,02
Thymol	5,77
Acide cyanhydrique	5,52
Iodoforme	5,40
Chlorure de mercure	5,40
Acide osmique	4,89
Sulfate de strychnine	4,77
Toluène	4,52
Phénol	4,14
Nitrate d'argent	4,02
Acide fluorhydrique	1,25
Acide chlorhydrique	1,00
Fluorure de sodium	0,75

Pour un certain nombre de ces corps, l'action est sensiblement la même, en regardant les macérations pancréatique et hépatique tandis que pour d'autres, l'effet est très différent. Cela semblerait indiquer que la lipase du foie n'est pas identique à celle du pancréas, et que la première est plus résistante. En général, les antiseptiques les plus énergiques sont aussi ceux dont l'action est la plus vive sur la lipase et il faut noter en particulier le fluorure de sodium comme particulièrement nocif pour la lipase.

Influence de la concentration de l'enzyme sur la vitesse de réaction. — On est parti de macérations à 50 °/₀ du foie ou du pancréas, et on en a tiré des dilutions successives. On a opéré toujours de la même manière avec le butyrate d'éthyle et pendant 30 minutes à 40° :

Macération pancréatique	Hydrolyse °/₀	Macération pancréatique	Hydrolyse °/₀
Concentration 5 °/₀	0,33	Concentration 20 °/₀	2,70
» 10 »	0,625	» 50 »	5,00

Macération hépatique	Hydrolyse °/₀ I	Hydrolyse °/₀ II
Concentration 5 °/₀	2,00	3,00
» 10 »	3,37	5,05
» 20 »	9,70	7,32
» 50 »	17,25	11,25

La marche de l'hydrolyse varie certainement avec la concentration, mais les résultats sont altérés parce que l'acide mis en liberté précipite les albuminoïdes, et que le coagulum a un pouvoir lipolytique beaucoup plus considérable que le liquide. On ne saurait garantir que la matière en suspension agit comme si elle se trouvait en dissolution.

Influence de la concentration de l'éther sur la vitesse de la réaction. — L'hydrolyse des éthers par la lipase présente une certaine analogie avec celle exercée par les acides ; on peut se demander si la quantité d'éther hydrolysée en un temps donné est proportionnelle à la masse active de l'éther. Hanriot et Camus (*C. R.*, CXXIV, 235) ont observé que la marche de l'électrolyse varie faiblement avec la quantité d'éther existant, on a cherché à calculer le facteur K de l'expression : $\frac{1}{\theta}$ L $\frac{A}{1 - x} = K$ pour une série d'essais, d'abord en laissant la dose de butyrate d'éthyle constante et en faisant varier ce temps.

Temps en minutes	Hydrolyse °/₀	Valeur de K	Temps en minutes	Hydrolyse °/₀	Valeur de K
5	6,53	0,01354	120	25,35	0,00244
10	8,66	0,00907	180	24,36	0,00184
15	8,53	0,00592	1	3,26	0,03344
20	9,54	0,00500	2	4,52	0,02296
25	10,67	0,00500	3	4,09	0,01657
30	9,41	0,00329	4	5,77	0,01481
60	17,32	0,00316	5	6,53	0,01354

On examine ensuite l'influence de la dose d'éther.

Butyrate d'éthyle ajouté	Butyrate d'éthyle hydrolysé	Butyrate d'éthyle ajouté	Butyrate d'éthyle hydrolysé
57,5 milligr.	12,2	172,5 milligr.	15,1
115,0 »	15,6	230,0 »	18,5

La dose hydrolysée ne dépend donc pas de la concentration en éther, mais il est possible que l'action soit gênée parce que tout le butyrate n'est pas dissous. On a donc répété l'essai avec une solution d'acétate d'éthyle à 14,14 mgr. par centimètre cube, 40 centimètres cubes de cette solution sont traités en présence de toluène par 10 centimètres cubes d'une macération hépatique à 10 °/₀ et on opère à 40°.

Temps	Hydrolyse °/₀	Valeur de K	Temps	Hydrolyse °/₀	Valeur de K
5	3,50	0,00714	30	10,10	0,00355
10	5,83	0,00603	45	12,82	0,00303
15	6,99	0,00484	60	14,37	0,00258
20	7,77	0,00404			

De même en variant les quantités et faisant durer l'action 15 minutes :

Acétate d'éthyle introduit	Acétate d'éthyle hydrolysé	Acétate d'éthyle introduit	Acétate d'éthyle hydrolysé
56,55 milligr.	3,95	28,28 milligr.	3,95
42,42 »	3,56	14,14 »	3,40

Il n'y a aucune relation entre le poids d'éther et la quantité hydrolysée.

On a cherché si l'hydrolyse pouvait être complète pour le butyrate d'éthyle, soit par la macération pancréatique, soit par l'hépatique — on emploie, 40 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes de macération à 10 °/₀ et 0,65 cc. butyrate d'éthyle et 1 centimètre cube de toluène — à chaque essai, on prendra 5 centimètres cubes de liquide pour titrer l'acidité, et on opère à la température ordinaire.

Temps (heures)	Hydrolyse °/₀		Temps (heures)	Hydrolyse °/₀	
	Pancréatique	Hépatique		Pancréatique	Hépatique
19	35,0	71,0	47	41,5	95,5
19	35,0	72,5	137	43,0	94,0
47	43,0	93,5	137	43,0	92,0

Le fait que l'hydrolyse ne peut être complète s'expliquerait par une action réversible de la lipase ; d'ailleurs les acides diminuent l'activité de la lipase, et l'augmentation de l'acidité par l'hydrolyse serait la cause du ralentissement de la lipolyse.

Réversibilité de l'action de la lipase. — Si l'action est réversible, l'accumulation des produits de dédoublement doit arrêter de plus en plus l'hydrolyse et il doit exister finalement un équilibre entre la matière initiale et ses produits de dédoublement.

O. Sullivan et Thompson (*Chem. Soc.*, **1890**, 926) dans leurs recherches sur l'invertase, n'ont pas observé d'action retardatrice pour les produits de dédoublement; au contraire Sheridan Lea a constaté que la saccharification de l'amidon par la salive était accélérée quand on éliminait les produits par

dialyse, et le même fait a lieu pour la digestion trypsique. Les opinions sont contradictoires quant à l'effet retardateur des peptones sur la digestion peptique. Tamman, déduit de ses études les conclusions suivantes :

1° L'hydrolyse produite par les enzymes est incomplète, surtout si la quantité en matière est grande (excepté pour l'invertase et pour la presure) ;

2° L'hydrolyse est arrêtée par l'accumulation des produits de dédoublement ;

3° Si les produits sont éliminés ou dilués, ou si la température est élevée, le dédoublement continue.

Les conclusions de Tammann peuvent s'interpréter par la réversibilité d'action des enzymes, mais cet auteur n'en parle point et il émet l'idée que les produits d'hydrolyse agissent sur l'enzyme pour le transformer en un corps inactif — la combinaison étant détruite si l'on élimine les substances résultant de l'hydrolyse. Oppenheimer (*Die Fermente und ihre Wirkungen*, Leipzig 1900) cherche à suggérer une conception générale de l'action diastasique : d'après lui les enzymes ne peuvent produire que les réactions exothermiques et non celles qui sont endothermiques. Ceci est en contradiction avec les expériences de Hill, sur la réversibilité d'action de la maltase.

Pour démontrer une action synthétique de la lipase, on peut bien se guider sur l'odeur du butyrate d'éthyle ; d'autre part, pour la synthèse d'une matière grasse, il faudrait produire une lipase exemple de graisse, ce à quoi, nous ne sommes pas arrivés jusqu'ici en partant du pancréas ; mais cette condition n'est pas indispensable pour la synthèse du butyrate d'éthyle. Comme cette synthèse sera tout aussi démonstrative, c'est elle que nous avons étudiée.

Expérience 1. — 5 centimètres cubes d'acide butyrique N/100, 1 centimètre cube macération glycérinée de pancréas, 2 centimètres cubes alcool à 13 $^0/_0$ sont chauffés 36 heures à 48°,5 — l'odeur de butyrate d'éthyle est nettement perceptible.

Expérience 2. — Un mélange de 180 centimètres cubes acide butyrique N/40, 72 centimètres cubes alcool à 30 $^0/_0$ est divisé en deux parties ; à la première (1) on ajoute 25 centimètres cubes d'extrait glycériné de pancréas du porc, — à la partie (2) on ajoute 25 centimètres cubes de ce même extrait, porté à l'ébullition et refroidi — l'odeur du butyrate apparaît très vite dans la partie ayant reçu la lipase non bouillie et non dans l'autre.

Pour avoir une preuve très démonstrative de l'odeur, on fait un extrait de 400 grammes de pancréas frais avec 2 litres eau. 1 litre est placé dans une fiole A, l'autre est litre porté à l'ébullition, refroidi et placé dans une fiole B ; chaque fiole porte un bouchon à trois trous, pour une boule à robinet, un tube plongeant au fond, pour amener un courant d'air, et un tube faisant communiquer avec un réfrigérant, celui-ci aboutissant à un récipient plongé dans la glace. On ajoute dans chaque fiole 2 grammes de thymol, puis 1900 centimètres cubes d'acide butyrique à N/10 et 100 centimètres cubes d'alcool à 95 $^0/_0$ et 4 grammes de thymol. Cette addition a lieu peu à peu en 4 heures 1/2 par la boule à robinet. On place les deux fioles dans un bain d'eau à 23-27°, l'acidité initiale étant la même pour les macérations bouillie et non bouillie avoir 0,3 cc. KOH N/20 pour 1 centimètre cube liquide. Après 40 heures on peut séparer A, par des distillations et lavage à l'eau, 1 centimètre cube de butyrate d'éthyle, tandis qu'aucune odeur de cet éther n'apparaît pour B.

Conclusions

1° Le butyrate d'éthyle est hydrolysé assez facilement par la lipase, pour qu'on puisse l'utiliser dans l'étude de beaucoup de problèmes relatifs à cet enzyme ;

2° Le butyrate d'éthyle a permis de constater la présence de la lipase dans beaucoup de tissus ou d'organes, notamment le foie, l'estomac et le petit intestin ;

3° La lipase est presque entièrement éliminée par des filtrations répétées ;

4° La lipase est beaucoup plus stable qu'on ne le supposait ;

5° L'action lipolytique sur les éthers est maxima vers 40° et cesse à 65-70°.

6° La stabilité des éthers vis-à-vis la lipase diminue à mesure qu'augmente le poids moléculaire de l'acide ;

7° On a essayé l'action d'environ vingt antiseptiques sur la lipase et presque tous exercent une influence nocive, les plus énergiques dont le fluorure de sodium, l'acide fluorhydrique et les acides en général ;

8° La vitesse de la réaction n'est pas proportionnelle à la masse active d'éther ; elle est à peu près proportionnelle à la concentration en enzyme ; le dédoublement n'est pas complet avec un extrait concentré en une solution très active, ou avec une dose très faible d'éther, l'hydrolyse est très avancée, la réaction ne semble pas obéir à la formule générale des actions diastasiques ;

9° On a pu effectuer la synthèse du butyrate d'éthyle à partir de l'acide butyrique et de l'alcool, ce qui montre que l'action de la lipase est réversible.

Hanriot. — *Comptes rendus*, CXXXII, 146.

La lipase n'agit pas sur les dérivés alcoylés de la glycérine, mais elle dédouble les éthers des acides organiques, quelquefois l'acide ; il faut donc admettre des combinaisons de la lipase avec les acides, combinaisons dédoublées par l'eau.

Si à 1 centimètre cube de sérum on ajoute *n* gouttes d'acide nitrique à 10 $^0/_0$, et qu'on maintienne 40 minutes à 17°, puisqu'on neutralise, on peut constater une action lipasique du liquide neutralisé, mais elle diminue à mesure que *n* augmente.

La neutralisation fait reparaître l'activité lipasique après un temps d'autant plus long, que l'acidité initiale est plus forte et le même fait se reproduit pour tous les acides.

Hanriot. — *C. R.*, CXXXII, 212.

La lipase peut provoquer la combinaison des acides avec la glycérine, et pour l'acide butyrique, par exemple, on obtenait la combinaison de 54 % de l'acide après 1 h. 1/2 de contact à 37°, la limite d'éthérification varie avec l'acidité initiale, le même fait se produit pour les acides minéraux, mais non pour les acides gras. La facilité de combinaison augmente avec le poids moléculaire de l'acide : inversement la décomposition des éthers formés, est d'autant plus forte que le poids moléculaire de l'acide est plus bas, il se produit donc une action régulatrice des phénomènes de synthèse et d'hydrolyse, entre les acides, la glycérine et l'eau, ou si l'on veut un équilibre.

Hanriot. — *C. R.*, CXXXII, 842.

Les sesquioxydes de fer et d'alumine forment avec les acides organiques des sels instables, aisément dissous, et agissant aussi comme lipolysant à très faible dose. On pourrait donc envisager la lipase comme un sel de fer. D'autre part, le sérum du sang, contient du fer, environ 11 milligrammes par litre ; quand on précipite le sérum par le sulfate d'ammoniaque, le précipité contient à la fois la lipase et le fer du sérum. Si à du sérum on ajoute du zinc métallique, l'activité lipasique diminue, ce que l'on peut expliquer par la réduction du sesquioxyde de fer en protoxyde.

Pottevin. — *Mécanisme des actions lipolytiques, C. R.*, CXXXII, 767.

La sérolypase de Hanriot dédouble les éthers sels et même certains éthers d'acide minéral. Tandis qu'elle est incapable d'agir sur les corps gras naturels; on peut penser que cette inactivité tient à l'absence d'un corps pouvant servir de trait d'union entre la lipase et le corps à dédoubler, tandis que ce corps trait d'union existerait dans le suc pancréatique.

En faisant agir sur un corps gras naturel, d'une part un extrait aqueux de pancréas, d'autre part un extrait de pancréas dans du sérum sanguin (cheval), ou un mélange de sérum et d'extrait aqueux, on constate que la lipolyse est beaucoup plus active dans le deuxième cas. L'expérience est faite avec de l'huile de foie de morue neutre et une macération de pancréas dans la glycérine en présence de carbonate de soude et de chloroforme, à 37°. On fait agir 1 centimètre cube sur 15 grammes d'huile, 3 centimètres cubes d'extrait glycériné de pancréas avec 100 centimètres cubes d'eau ou de sérum, et on trouve comme cc. KOH N/10 pour l'acidité.

	Extrait pancréatique	
	et eau	et sérum
Après 3 heures	0,5 cc.	24,0
» 24 »	1,5 »	139,2

Il s'agit d'une action accélératrice exercée par le sérum sur la lipase pancréatique, car aucune influence n'a plus lieu, en employant un suc pancréatique préalablement chauffé ; elle subsiste au contraire en ajoutant du sérum chauffé, ou même du sérum dont les albuminoïdes ont été précipités par ébullition en présence d'acide acétique.

Pour la précipitation des albuminoïdes ce sérum était dilué au 1/10 puis ramené au double du volume primitif par évaporation.

	Extrait pancréatique		Acidités libres avec sérum précipité
	Avec sérum	Avec sérum bouilli	
Après 3 heures	18,0 cc.	17,1	5,4
» 24 »	110,2 »	112,3	62,1

Une grande partie de l'action exercée par le sérum provient des matières minérales qu'il contient : on a étudié directement l'influence exercée sur la lipase pancréatique par un certain nombre de sels de calcium, magnésium, sodium et potassium. On cite comme exemple, les solutions à 5 grammes par litre, l'action exercée pendant 24 heures, un témoin avec 3 centimètres cubes extrait pancréatique, 100 centimètres cubes d'eau et 15 grammes d'huile donne dans ces conditions une acidité de 1 cc. 2 KOH N/10.

	Ca	Mg	Na	K
Chlorures	75,8	65	18,1	8,1
Phosphate neutre phtaléine	—	—	15,0	5,0
Sulfate saturé	53,0	—	10,2	7,2
Acétate	61,8	—	13,4	—
Lactate	68,4	—	5,2	—

C'est la nature de la base qui détermine l'action des ions hydroxylés.

Pottevin. — *C. R.*, CXXXVI, 1152. — *Sur la réversibilité des actions lipolytiques.*

Croft Hill a obtenu par l'action de la maltase sur le glucose, un sucre qu'il a d'abord considéré comme du maltose, puis ensuite comme du revertose. Emmerling pense que ce sucre est de l'isomaltose. Kastle et Liewenhardt ont signalé la production de butyrate d'éthyle par fusion directe de l'acide et de l'alcool en présence d'extrait pancréatique. Hanriot (*C. R.*, **1901**, 212) a montré que la sérolipase provoquait l'étherification de la glycérine par les acides butyrique, formique, acétique, sulfurique, chlorhydrique et nitrique.

Emmerling (*Berichte*, **1901**, 3810) a obtenu l'amygdaline par action reversive de l'émulsine sur un mélange de glucose et de nitrite amygdalique. Fischer et Armstrong (*Ber.* **1901**, 3144), en faisant agir la diastase des grains de Képhyr sur un mélange de galactose et de glucose ont obtenu un nouveau biose qui n'est ni le lactose, ni le mélibiose et qu'ils nomment isolactose. Pottevin a obtenu par la diastase pancréatique, une éthérification entre la glycérine et les acides gras à poids moléculaire élevé que l'on rencontre dans les corps gras naturels.

L'extrait pancréatique de porc était obtenu avec de la glycérine pure, 100 grammes de glande finement hachée pour 250 grammes de glycérine ; l'extrait est filtré sur un tissu serré, et on met dans une fiole remplie et bouchée 100 grammes d'acide oléique, 100 grammes d'extrait. On abandonne à 35°, et on titre l'acide resté libre pour 10 grammes du mélange.

Début	4,987 grammes
Après 2 jours	3,741 »
» 8 »	3,315 »

Après 8 jours, le mélange est précipité par l'eau bouillante, lavé à l'eau et le résidu dissous dans l'éther. On fait digérer avec cela de la chaux éteinte, puis distille et le distillat repris par l'éther, on obtient par évaporation de l'éther, 26,75 gr. d'une huile identifiée avec la mono-oléine de la glycérine. Un témoin de glycérine et d'acide oléique reste inchangé.

La mono-oléine de synthèse, mise au contact d'extrait pancréatique et d'un excès d'eau, est dédoublée en acide oléique et glycérine. Les sels neutres alcalins et alcalino-terreux activent le phénomène.

On se trouve donc en présence d'un double phénomène : l'extrait glycériné de pancréas peut suivant la quantité d'eau présente, former avec l'acide butyrique de la mono-oléine, ou dédoubler cette dernière. Les conditions de cet équilibre peuvent être modifiées par addition ou élimination d'eau.

Pottevin. — *Synthèse Biochimique de l'oléine et de quelques éthers. C. R.*, CXXVIII, 378.

L'auteur a montré que l'extrait pancréatique provoque l'étherification de la glycérine par l'acide oléique pour donner la mono-oléine. La même action permet d'obtenir la tri-oléine identique à l'oléine naturelle.

La mono-oléine dissoute dans 15 fois son poids d'acide oléique est traitée par 1 °/₀ de son poids de tissu pancréatique, à 35°. Le tissu (pancréas de porc finement hâché) est traitée préalablement par l'alcool et l'éther, pour le déshydrater et le dégraisser.

On peut suivre la diminution d'acidité libre, et quand cette dernière demeure constante, on peut isoler la trioléine $d = 0{,}915$, liquide à la température ordinaire et se solidifiant au voisinage de 0°.

On a vérifié d'ailleurs que cette trioléine de synthèse, donne par saponification avec l'hydrate de plomb $Pb(OH)^2$ en tube scellé les quantités théoriques d'acide oléique et de glycérine.

Si l'on fait agir, sur le mélange d'acide oléique et de mono-oléine, le tissu pancréatique préalablement chauffé à 100° dans l'alcool amylique, aucune action synthétique n'a plus lieu.

En remplaçant la mono-oléine par divers alcools, on obtient les éthers correspondants ; on opère à 36° avec les proportions équimoléculaires d'alcool et d'acide oléique et 1 gramme de tissu pancréatique pour 100 grammes du liquide : comme témoin on prend le tissu pancréatique chauffé à 100°. Le tableau ci-dessous donne les proportions d'acide combiné °/₀.

Durée	Alcool méthylique		Alcool éthylique		Alcool iso-amylique	
	—	témoin	—	témoin	—	témoin
1 jour	22	0	9,1	0	32	0
10 jours	60	1	19,2	0	77,6	2,3
23 »	69,6	4	21,4	0	80,1	5,2

L'étherification est maxima pour l'alcool iso-amylique. Elle réussit également bien avec une faible proportion d'acide oléique, même 2 grammes d'acide pour 10 grammes d'alcool.

L'acide stéarique agit énergiquement : pour les acides acétique, butyrique, propionique, l'étherification n'est active que si la proportion d'acide °/₀ alcool ne dépasse pas une certaine limite ; elle est de 8 °/₀ pour l'acide acétique.

Les acides lactiques, droit et gauche, et l'acide benzoïque ne sont pas sensibles à l'action de la diastase pancréatique ; l'acide lactique à 0,4 °/₀ ralentit l'étherification par l'acide oléique et à 0,8 °/₀ elle l'arrête complètement.

Inversement les éthers obtenus au contact du tissu pancréatique, sont dédoublés par ce même tissu en présence d'eau.

Quand on n'opère pas en présence d'eau, la diastase pancréatique est un puissant agent d'étherification ; il est naturel de penser que l'on doit constater des faits du même ordre pour les propriétés fermentatives des tissus : celles-ci constituent des méthodes de synthèse pour les corps résultant du dédoublement de composés ternaires ou quaternaires, sous l'influence des ferments solubles.

Braun et Behrendt. — *Berichte*, **1903**, 1900.

On a constaté antérieurement que la ricine et l'abrine, diastases des grains de ricin et de l'Abrus Précatorius, étaient capables d'agir sur les éthers gras. L'action de ces deux diastases à été expérimentée comparativement sur la lanoline, la cire de Carnauba, et quelques éthers organiques.

L'action de l'abrine est généralement plus énergique : nous extrayons les deux tableaux ci-dessous : on opère avec 10 grammes de lanoline, 25 centimètres cubes d'eau et 2,5 de graine de ricin ou respectivement d'abrus Précatorius à 40°, et les acidités libres sont exprimées en centimètres cubes de soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

Ricine

Temps	Acidité	Témoin	Différence
0 heure	0,4	0,1	+ 0,3
24 heures	2,6	0,1	+ 2,5
44 »	3,6	0,15	+ 3,45
72 »	3,7	0,15	+ 3,55
96 »	3,8	0,15	+ 3,65

Abrine

Temps	Acidité	Témoin	Différence
0 heure	0,4	0,1	0,3
24 heures	4,6	0,1	4,5
48 »	6,5	0,15	6,45
72 »	8,5	0,15	8,45
96 »	11,5	0,15	11,45

On constate également une action saponifiante de la ricine et de l'abrine sur le benzoate d'éthyle, mais elle est entravée complètement par les sels de fer, de cuivre et de mercure.

Fr. Volhardt. — *Sur le ferment lipolytique de l'estomac. Zeitschrift Klin. Méd.*, **1903**, XLIII, 397.

Le ferment lipolytique de l'estomac, contenu dans le suc gastrique est très sensible aux alcalis, tandis que l'extrait glyceriné de la membrane stomacale ne l'est pas ; au contraire l'enzyme du suc gastrique résiste beaucoup mieux à l'acide chlorhydrique que l'extrait de la membrane stomacale. On constate que le dédoublement de matière grasse n'est pas proportionnel au temps et la réaction reste incomplète. L'hyperacidité de l'estomac empêche l'action lipolytique de la membrane.

N. Nicloux. — *C. R.*, 30 mai 1904. *Propriétés lipolytiques du cyto-plasma de la graine de ricin.*

Cette lipase, n'est pas soluble dans l'eau, ou du moins, son pouvoir hydrolysant disparait instantanément, au contact de l'eau, dès que l'agent lipolytique n'est plus protégé par l'huile.

VARIA

Le borate de protoxyde de manganèse.

Par MM. **Endemann** et **Paisley**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903** p. 175.)

Le borate de protoxyde de manganèse est un produit commercial assez employé comme siccatif pour la fabrication des vernis, et cela surtout aux Etats-Unis.

On pouvait donc s'attendre à ce que cette substance présentât une certaine uniformité de composition. Nous allons montrer que tel n'est pas le cas.

La réaction qui donne naissance au composé qui nous occupe est ordinairement représentée par l'équation :

$$MnCl^2 + Na^2B^4O^7 = MnB^4O^7 + 2\,NaCl.$$

On sait cependant que ce sel est excessivement peu stable (*Dammer's Handbuch* III, 285) ; par lavage à l'eau il se sépare en ses composants. Nous avons trouvé que cette dissociation a aussi lieu en solution alcoolique. La préparation de ce sel présente donc de grandes difficultés.

En tous cas, dans ses emplois, ce n'est que le manganèse qui est utilisé dans ce sel, mais il doit être à l'état de protoxyde. En lavant ce sel et en le séchant, on s'aperçoit qu'une fois l'acide borique éliminé, il brunit par transformation du protoxyde en oxyde. Les produits de ce genre sont invendables en Amérique.

C'est pour cette raison que les fabricants se bornent à mélanger les matières premières, sans laver le produit, tout au plus en le laissant égoutter et qu'ils emploient un grand excès de borax (éch. 1 et 2).

Nous avons analysé aussi un produit lavé, blanchi par addition de sulfite de soude (éch. 3). Un autre borate renfermait de la résine.

Les chiffres suivants montrent à quel point ces substances s'écartent de la composition :

$$MnO : 2\,B^2O^3 = 71 : 139{,}7$$

Echantillons	B^2O^3	MnO	Echantillons	B^2O^3	MnO
1.	39,36	12,00	3.	37,38	31,06
2.	40,88	16,19	4.	11,09	6,43

Bien que le n° 3 soit le plus riche en manganèse, il n'est pas préféré aux autres, probablement parce que la présence de sulfite peut donner lieu à la formation d'hydrogène sulfuré.

D'après les chiffres que nous indiquons, on voit qu'il serait difficile de trouver un autre cas ou des substances de compositions aussi différentes se vendent sous une même dénomination.

Nos essais de préparation d'un produit constant nous montrèrent d'abord qu'on doit préférer le chlorure de manganèse au sulfate, les sulfates formés dans ce dernier cas dissolvent, en effet, trop facilement le borate produit. Les eaux-mères, à côté d'acide borique, renferment toujours du manganèse et rougissent le tournesol, même après un long lavage. Le rendement moyen de produit obtenu est de 54 $^0/_0$ avec le sulfate et de 68 $^0/_0$ avec le chlorure de manganèse. Les composés qu'on prépare renferment toujours plus de manganèse que ne l'indique théoriquement la proportion d'acide borique (71 : 139,7).

Nous avons obtenu les résultats suivants pour :

1° Quantités équivalentes de borax et de sulfate de manganèse ;

2° Léger excès de sulfate de manganèse.

	1	2
Perte à la calcination (Eau)	30,90	31,57
MnO	26,78	28,82
B^2O^3	42,36	39,69

Ces précipités brunissent déjà lors du lavage et surtout par la dessication. L'analyse montre qu'ils renferment de l'eau de combinaison. En outre il faut qu'ils renferment un excès d'acide borique pour être stables à l'air. Des essais effectués en dissolvant le sel ou en le lavant avec une solution saturée d'acide borique n'ont pas eu pour résultat de fournir un produit plus riche en acide borique, mais le rendement obtenu était plus faible Le plus souvent le manganèse et l'acide borique passaient en solution dans la proportion $MnO,3B^2O^3$.

Nous avons en outre établi que le précipité qui se forme au début est déjà dissocié de sorte qu'on ne peut préparer le sel de cette façon.

Cependant en traitant par de l'acide borique et un peu d'eau ces combinaisons pauvres en B^2O^3 et en desséchant, nous avons pu obtenir un sel stable à l'air, quand la proportion d'acide borique était suffisante.

On peut aussi préparer ainsi le sel pur. C'est une poudre blanche rosée dont la teneur en eau varie suivant le mode de préparation. Résidu de la dessication à la température ordinaire, il a pour formule $MnO.\ B^4O^6 + 5H^2O$. Séché à une température inférieure à 120°, la composition est représentée par $MnO\ B^4O^6 + 3H^2O$. Ce dernier sel fixe de l'eau et durçit comme le plâtre.

Chauffé au rouge le borate de manganèse perd toute son eau et se colore superficiellement en brun par départ d'acide borique. Dans cet état il est très dense et ne peut guère être employé comme siccatif. Ces sels sont amorphes et ne présentent pas trace de cristallisation au microscope, signe qu'ils ne renferment pas d'acide borique libre.

Nous avons pu préparer un très bon siccatif en opérant de la façon suivante : On ajoute a du borax une quantité de soude égale à celle qu'il contient de façon à former le sel $4 Na^2O . 2 B^2O^3$, et on l'additionne de chlorure de manganèse. On égoutte rapidement le précipité et on le lave deux fois avec un peu d'eau. On lui mélange alors une quantité d'acide borique égale à celle qui a passé en solution et un peu d'eau. On sèche et on vend le produit soit comme $MnOB^4O^6 + 5 H^2O$ soit comme $MnOB^4O^6 + 3 H^2O$. Le premier de ces sels renferme 23,6 % de MnO, le second 27,2 %.

Sur la cire d'abeilles portugaise.

Par **M. H. Mastbaum.**

(*Zeitschrift für angewande Chemie*, **1903**, p. 647.)

Parmi les produits d'exportation du Portugal, la cire d'abeilles pour un certain rôle, bien qu'il soit inférieur à celui du vin, du liège, du sel et des minerais. Une quantité considérable de cire est amenée par voie de mer des colonies, surtout d'Angola, à Lisbonne et, de là, exportée. Ce produit est dénommé cire de Benguella, du nom du principal port d'expédition situé sur la côte Ouest-africaine. La cire indigène est frappée d'un droit d'exportation de 1 1/2 % ad valorem ; la cire des colonies est exempte de ce droit, mais supporte au port d'expédition un droit de 3 % à destination du Portugal et de 10 % à destination de l'étranger. La cire importée est assimilée aux cires végétales et minérales et est taxée à 22 reis par kilogramme. Dans le tableau I, ci-dessous nous avons consigné les données qu'on possède sur l'importation, l'exportation et le transit de ce produit depuis 1890.

TABLEAU I

Années	Exportation						Transit				Importation				
				Destination											
	Totale. Tonnes	Valeur en contos de reis	Valeur en reis par kilogramme	Allemagne	Espagne	Russie	Totale. Tonnes	Valeur en contos de reis	d'Angola	Pour l'Allemagne	Totale. Tonnes	Valeur en contos de reis	Valeur par kilogramme	d'Allemagne	d'Espagne
1890	93,5	34,8	373	4,3	81,3	—	703,8	280,5	674,5	194	37,3	13,7	366	14,9	—
1891	114,9	43,9	382	18,1	89,2	—	659,7	256,2	637,7	105,6	37,3	13,5	281	13,5	—
1892	124,3	47,1	378	11,6	95,8	—	770,2	316,9	749,0	200,4	29,8	6,6	221	13,5	—
1893	80,3	27,8	346	20,4	43,9	—	553,2	280,2	543,0	193	41,2	9,1	222	31,0	—
1894	278,9	93,3	334	194,2	58,0	7,2	496,4	319,8	482,1	295,6	60,5	13	216	33,9	20,0
1895	241,1	85,5	354	160,4	75,8	—	544,2	360,0	517,5	300,9	69,7	14,4	206	50,2	2,0
1896	135,4	44,2	326	68,3	49,8	4,5	509,4	326,2	494,7	250,4	79,6	20,3	255	47,3	8,6
1897	194,1	112,5	580	135,2	19,2	7,6	549,0	353,2	532,9	253,4	78,0	21,0	269	49,7	6,2
1898	260,0	173,9	668	191,4	18,0	37,5	482,5	304,3	473,2	374,2	117,5	38,9	331	54,0	40,6
1899	167,0	84,6	506	80,9	34,4	51,4	503,5	305,5	481,0	278,8 (1)	97,9	27,8	284	73,4	5,4
1900	218,6	122,3	559	91,3	34,5	91,4	436,5	285,8	435,0	285,2 (1)	113,3	34,7	306	82,0	6,2
1901	228,2	124,8	547	101,4	22,9	93,1	637,8	397,0	602,0	341,9 (1)	118,0	35,7	302	88,9	18,0
1902	163,9	94,8	578	—	—	—	470,1	290,1	—	—	114,6	31,9	278	—	—

Comme on le voit l'exportation varie d'une année à l'autre de 80 à 279 tonnes sans qu'on puisse établir la marche de ces variations ; la production de la cire dépend en effet beaucoup du temps. Parmi les consommateurs, l'Allemagne occupe de beaucoup le premier rang, bien que depuis quelques années la Russie lui dispute cette place. Comme il est certain que la plus grande partie de la cire expédiée aux ports allemands repart de là pour la Russie ; c'est bien ce pays qui est le plus gros consommateur. Jusqu'en 1893 c'était l'Espagne qui était le principal client du Portugal.

La quantité de cire d'Angola transitée par Lisbonne est en décroissance constante depuis 10 ans. Il semble cependant que cet état de choses s'améliore depuis 1900. La cire des colonies est aussi achetée surtout par l'Allemagne puis par la Russie, ces conditions restant celles que nous avons exposées pour la cire portugaise. En Russie et dans les pays catholiques-grecs et catholiques-romains de très grandes quantités de cire sont consommées pour la fabrication des cierges.

La plus grande partie de la cire importée provient de Hamburg, cette importation s'accroît d'une façon lente mais constante. Mais tandis que la cire exportée est de la cire d'abeilles brute, les produits importés, dénommés « cera animal, vegetal ou mineral, em bruto » sont surtout des cires du Japon ou de Barnaubas, de la cérésine, qui servent de surrogats pour être mélangés à la cire blanchie.

(1) D'Angola en Russie : 1899, 152,7 ; 1900, 99,3 ; 1901, 258,7 tonnes.

Les ruches portugaises sont, en général, de construction très simple. C'est un cylindre de liège entouré d'un panier, recouvert d'une plaque de liège et muni à l'intérieur d'une ou deux croix en bois. Tout à la base se trouve l'orifice. Les ruches des provinces de Minho et de Traz los Montes n'ont que 55-60 centimètres de haut sur 30 de diamètre. Dans les provinces du sud, elles atteignent 1 mètre de haut et 50-70 centimètres de diamètre. On les nomme « cortiços », du nom portugais du liège. On les rencontre partout, dès le printemps, en plein air, ou protégées par un toit, alignées sur des supports par groupes de 5 à 100. Au cours de ces dernières années, grâce à la propagande d'agriculteurs, en particulier de E. Sequeira et de V. d'Arauzo, on a introduit des ruches plus mobiles. Dans les provinces du nord on rencontre beaucoup de ruches des types Dadant-Blatt et Gariel.

La récolte principale a lieu à fin juin, ce qui est un peu tard, étant donné les conditions de la végétation. En quelques endroits, elle n'a lieu qu'en août. Elle est faite par des spécialistes qui vont de lieu en lieu et qui sont payés proportionnellement à la récolte en cire et en miel.

Ils n'hésitent pas devant un enfumage consciencieux pour se protéger des abeilles.

Aussi les propriétaires pour compenser les pertes subies, rachetent-ils des essaims surtout dans le district de Portalegre de la province de Alemtejo dont ce commerce est devenu l'industrie.

Les « cortiços » de petite dimension fournissent environ 1 litre de miel et 1/2 kilogramme de cire, les plus grandes, de la province de Douro, 6 à 8 litres de miel et 6 à 7 kilogrammes de cire, les ruches mobiles rendent encore plus. Au total, le Portugal produit annuellement en moyenne, 700 tonnes de miel et 1 100 tonnes de cire. La production a bien diminué depuis quelques dizaines d'années. D'après les anciennes statistiques, on a exporté de 1870 à 1880 en moyenne 1 000 tonnes de cire et en 1879 plus de 2 000 tonnes. L'exportation tombe à 1 340 tonnes en 1880 et à 236 tonnes en 1881. Ce sont surtout les falsifications de la cire qui ont produit cet état de choses.

La couleur de la cire d'abeilles portugaise varie du jaune clair au jaune rouge, suivant la province d'où elle provient. D'après Sequira elle est plus rougeâtre là où il y a beaucoup d'esparcette, les fleurs des prairies lui donnent une teinte plus foncée.

Après écoulement du miel la cire est fondue au bain-marie, passée à travers un tamis pour en séparer les impuretés et coulée en blocs de 30-35 kilogrammes qu'on nomme « gamellas ». Ces blocs sont empaquetés deux par deux dans de la toile et constituent ainsi un « fardo ».

Le commerce d'exportation de la cire portugaise est presque tout entier aux mains d'allemands. En raison des nombreuses falsifications, les commerçants de Lisbonne soumettent toujours à l'analyse chimique leurs cires avant de les exporter ; et, pour plus de sûreté les font analyser encore à la réception. Pour obtenir une base d'appréciation, j'ai étudié depuis 1900 une série d'échantillons de cires naturelles authentiques, presque toutes obtenues par l'obligeant intermédiaire de M. Sequeira à Porto. A peu d'exception près j'ai reçu ces cires exemptes de miel, mais je l'ai moi-même séparée par fusion des abeilles mortes et autres corps étrangers qu'elles renfermaient.

J'ai étudié les échantillons ci-dessous :

1° Provenance : Carregal do Sal, province de Minho. Ruche ancienne. Coloration jaune clair, odeur agréable. difficile à casser ;

2° Même provenance : Ruche d'un grand établissement moderne. Rayon resté trois ans dans la ruche et mélangé fortement d'impuretés. Aspect foncé ;

3° Même provenance : Rayon resté 4 mois dans une ruche munie de cellules artificielles. — Cire assez pure, très claire mais un peu grise, très poreuse et à cassure irrégulière ;

4° Même provenance : Résidu de cellules artificielles, cire très claire, presque blanchie ;

5° Même provenance : Cire mélangée de ruches anciennes et modernes. Purifiée au soleil et fondue au bain marie. Très claire et pure ;

6° Provenance : Carvalha, Province du Douro. Cellules contenant quelques larves. Belle couleur jaune, odeur agréable ;

7° Provenance : Anadia près Coimbra. Dure, jaune-clair, odeur agréable ;

8° Provenance : Porto. Cire brute excessivement impure, de sorte que, par filtration on n'a obtenu qu'un peu de cire jaune-foncé, presque gommeuse et sans grande odeur ;

9° Provenance : Fundão, province de Beira Beixa. La cire brute était très impure et renfermait du miel. La cire filtrée était jaune clair, dure et cassante ;

10° Provenance : Carrazedas de Anciâo, province du Douro. Cire brute mélangée de miel ; cire purifiée jaune clair, odeur agréable ;

11° Provenance dordello, province du Douro. Cire fondue au bain-marie et coulée en 1895, analysée en 1900, jaune un peu gris, odeur faible ;

12° Même provenance. Cire de « cortiços ». Récolte de Sobrado, septembre 1900. Purifiée au soleil et fondue. Brute, renfermait un peu de miel. Pure était très claire et poreuse ;

13° Provenance : Serpa, province de Olemtejo. Balle de cire brute très sale, foncée et à odeur un peu résineuse. Cire purifiée jaune brun, assez molle ;

14° Provenance : Urzelina de Saint-Georges, Açores. Cire normale du commerce, jaune clair, odeur agréable ;

15° Provenance : Porto. Cire très impure qui ne nous a donné, comme le n°s 2 et 8 que peu de substance à la purification. Cire pure jaune foncé, odeur agréable ;

16° Provenance : Ermezindes. Province de Minho. Cire jaune foncé normale, de bonne odeur et de consistance normale ;

17° Provenance : Villa Franca de Xira, près Lisbonne. Cire pure, très jaune, à odeur agréable ;

Comme terme de comparaison on a, en outre analysé ;

18° Cérésine de provenance autrichienne. Blanc pur ;

19° Cérésine jaune, provenance inconnue. Reçue d'un négociant portugais comme échantillon d'une substance employée pour falsifier les cires ;

20° Acide stéarique d'une fabrique locale ;

21° Cire du Japon, venue par Hambourg. Echantillon d'une marchandise importée en Portugal.

Au sujet des procédés d'analyse employés, nous remarquerons ce qui suit :

Pour les déterminations de point de fusion, le réservoir du thermomètre à mercure était plongé dans la cire fondue, puis le jour suivant placé dans une éprouvette servant de bain d'air et plongée dans un ballon d'Erlenmeyer rempli d'eau qu'on chauffait lentement On lisait la température au moment ou toute la mince enveloppe de cire se fondait. Le procédé de Kuhara et Chikashige (*Chem. Centralblatt*, **1900**, I, 241), dans lequel on chauffe un morceau de cire entre deux thermomètres ne m'a pas donné de bons résultats. Suivant la rapidité de l'échauffement, on trouvait des variations de 1 degré dans le point de fusion. Il y a du reste toujours une certaine incertitude sur le point de fusion, moindre cependant que ne le croit Schyten (*Chem. Centralblatt*, **1901**, II, 1326).

On peut déterminer avec beaucoup plus de précision le point de solidification en employant le procédé de Shukoff (*Chem.-Zeitg.*, **1901**, 1111). Manquant d'un récipient de Dewar, j'ai employé, comme l'indique Shukoff, un simple bain d'air. Le thermomètre employé était un instrument de Wolfbauer, à zéro indiqué, divisé de 30 à 70° en 1/5 de degré. Les résultats obtenus concordent à 1/10-2/10 de degré près.

Le poids spécifique a été déterminé à 100° avec le picnomètre que j'ai décrit dans la *Chemiker-Zeitung* (**1902**, 929). Quelquefois on a mesuré la densité à 15° par la méthode de flottaison de Hager.

Pour déterminer l'indice d'acide, on employait 3 à 4 grammes de cire dissoute dans 25 centimètres cubes d'alcool bouillant à 96 %. On titrait avec de la soude décime-normale aqueuse à la phénolphtaléine.

L'indice de saponification a été déterminé sur 1 à 2 grammes de cire. La solution potassique était à peu près N/10. Le titre de l'acide chlorhydrique a été contrôlé par précipitation au nitrate d'argent et par pesée du chlorure d'ammonium obtenu par addition d'ammoniaque à l'acide chlorhydrique. Cette dernière méthode est très commode et très exacte. Pour tous les échantillons, la saponification s'est opérée sans difficulté au bain-marie. On a effectué chaque fois deux déterminations qui ont donné des résultats concordants.

L'indice d'iode a été déterminé au moyen d'une solution acétique de monochlorure d'iode, d'après Wijs, comme on le prescrit du reste officiellement en Portugal pour l'analyse des huiles. Pour dissoudre plus rapidement la cire dans le chloroforme, on chauffait légèrement le récipient ; on abandonnait ensuite les échantillons à eux-mêmes pendant 15 ou 20 heures.

On déterminait l'indice de Buchner (proportion des acides solubles dans l'alcool à 80 %) en faisant bouillir 5 minutes au réfrigérant ascendant 5 grammes de cire avec 100 centimètres cubes d'alcool à 80 %. Après refroidissement à 20-25°, on titrait la solution filtrée à la soude décime normale. En multipliant le nombre de centimètres cubes de soude employés pour 50 centimètres cubes de solution par 2,14 on trouve l'indice.

Les résultats de nos analyses sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Numéros	Poids spécifique à 100° (eau 15°)	Point de fusion	Point de solidification (Shukoff)	Indice d'acide	Indice de saponification	Indice d'éther	Rapport	Indice d'iode	Indice de Buchner
1.	814,6	64,2	62,2	18,13	95,91	77,78	4,29	6,7	1,8
2.	—	64,4	62,8	18,09	88,58	70,49	3,89	—	—
3.	814,6	65,0	63,0	18,13	90,98	72,85	4,02	9,5	1,1
4.	821,6	64,4	62,0	20,85	94,46	73,61	3,53	6,9	5,0
5.	814,9	65,5	63,2	17,82	90,27	72,45	4,07	8,9	2,6
6.	814,5	65,0	62,75	17,78	90,17	72,44	4,08	8,3	2,1
7.	817,3	65,0	63,4	18,01	93,79	75,78	4,21	8,1	—
8.	—	64,8	63,0	18,41	88,54	70,13	3,81	—	—
9.	815,6	65,0	63,3	19,25	92,78	73,53	3,82	7,7	1,2
10.	813,0	64,2	62,7	17,21	89,29	72,08	4,19	8,8	1,9
11.	815,9	64,0	62,4	19,34	92,04	72,70	3,76	12,7	1,6
12.	815,1	64,0	62,1	19,01	91,77	72,76	3,82	8,9	1,5
13.	819,1	65,0	63,2	17,59	92,81	74,22	4,22	11,0	2,6
14.	812,6	64,2	63,0	18,21	89,05	70,84	3,89	12,1	2,7
15.	813,5	64,5	62,9	16,71	88,62	71,91	4,30	13,4	1,5
16.	815,3	64,0	61,9	19,63	90,58	70,95	3,61	14,0	2,4
17.	816,8	64,2	62,9	20,53	95,26	74,73	3,64	11,4	3,7
18.	764,2	64,5	59,1	0,57	—	—	—	—	—
19.	777,7	74,0	71,4	0,44	—	—	—	—	—
20.	829,6	58,5	56,8	197,10	198,10	—	—	—	—
21.	873,9	52,0	45,6	20,66	217,70	197,04	9,54	11,4	11,4
Moyenne	815,2	64,5	62,8	18,35	91,28	72,85	3,96	10,1	2,05
Maximum	819,1	65,5	63,4	20,53	95,91	77,78	4,30	14,0	3,7
Minimum	812,6	64,0	61,9	16,71	88,54	70,49	3,61	6,7	1,1

Le poids spécifique à 100° varie de 813 à 821,6. Je ferai quelques réflexions sur ce dernier chiffre qui s'écarte notablement du voisin le plus proche 819,1. La cire considérée consistait en résidus de cellules artificielles, comme celles qui se trouvent dans les rayons des ruches modernes. Des agriculteurs m'ont affirmé que les abeilles ne continuent à bâtir sur ces cellules que si elles sont constituées par de la cire pure : d'autres contredisent cette assertion par leur expérience personnelle et ajoutent à la cire un peu d'huile pour la rendre plus molle. D'après la personne qui me l'a fourni, l'échantillon 4 ne provient pas d'un produit de ce genre, ce qui est conforme à son indice de saponification normal et son indice de rapport faible. En tous cas il était presqu'aussi blanc que de la cire blanchie et les résultats analytiques qui le concernent ne doivent pas entrer en ligne de compte pour la définition des cires portugaises.

Les points de fusion ne varient qu'entre 64°,0 et 65°,5, les points de solidification entre 61°,9 et 68°,4. L'élévation de température entre le début de la solidification et la température maximum a été en général de 0°,3 à 0°,5 ; il a été de 0°,1 pour le n° 10 et nul pour le n° 1.

Parmi les produits de falsification de la cire, l'élévation est nulle pour la cérésine (*Cf. Benedikt-Ulzer* IVe Ed., p. 129). Pour la cire du Japon le thermomètre monte de 41°,8 à 45° ; pour l'acide stéarique la variation est de 0°,7.

Les indices d'acide, de saponification et d'éther sont en moyenne, pour les cires portugaises un peu plus faibles que pour les autres cires européennes. Les nombres moyens que j'ai trouvés coïncident presque exactement avec ceux indiqués par Ahrens et Hett (*Zeits. f. angew., Ch.* **1900**, 152) pour un échantillon unique de cire portugaise. Les limites que j'ai déterminées concordent bien avec celles observées par Dieterich : 16,8-20,6 pour l'indice d'acide, 87,8-96,2 pour l'indice de saponification et 71,8-57,6 pour l'indice d'éther.

On a quelquefois attribué, en Allemagne et en Russie, les faibles indices d'acide et de saponification à une falsification par la cérésine. Dans ces cas la méthode de Weinwurm (*Chem.-Ztg*, **1897**, 519) permet de décider d'une façon certaine. Je l'ai employée pour les échantillons 8, 10 et 15, et j'ai pu reconnaître, grâce à elle, l'addition de 2 % seulement de cérésine. Notons que les échantillons 2, 8 et 15 qui présentent des indices d'acide très faibles, provenaient de cires brutes très impures, qu'on a dû fondre à plusieurs reprises dans l'eau pour les purifier. Les acides de la cire sont presque insolubles dans l'eau, mais comme celle qu'on employait n'était pas distillée et légèrement calcaire, il a pu se produire une neutralisation partielle des acides par la chaux. Je n'ai cependant trouvé que 0,06 % de résidu fixe dans le n° 15.

L'indice de rapport est, en général, un peu élevé, et il varie dans des limites plus étendues que ne l'indique Hübl. Il en est, dans ce cas, pour la cire comme pour le beurre. Plus on analyse d'échantillons authentiques, plus les nombres critiques deviennent incertains. La cire et le beurre sont, du reste, des produits d'origine animale, purifiés par des procédés primitifs et nécessitent ainsi divers termes de comparaison. Les limites de l'indice de rapport ne sont pas aussi étendues que celles qu'indique Bertainchaud (*Bull. de la Direction de l'Agriculture et du Commerce*, Tunis, 1898) pour 33 cires tunisiennes.

Les indices d'iode sont très variables (6,7-14,0). Les limites en sont bien plus étendues que celles indiquées par Busines, Clode Guyer, Dieterich et Lewkowitsch pour les cires françaises, anglaises et allemandes. Par contre mes résultats les plus bas coïncident avec les plus bas de Bertainchaud, mais je n'ai pas obtenu de chiffres aussi élevés que ce savant. En général un indice d'iode élevé est corrélatif d'indice de saponification et d'éther faibles, car l'indice d'iode correspond à la proportion d'hydrocarbures. En présence des fortes variations de l'indice d'iode on ne peut guère lui attribuer une grande importance analytique.

L'indice de Buchner est assez faible pour les cires portugaises.

Depuis qu'on a établi un contrôle analytique sévère dans le pays d'origine, la falsification des cires portugaises a presque complètement cessé. La situation était très mauvaise vers 1890 à ce point de vue. Heureusement la confiance est complètement revenue et, le marché étant assez considérable malgré le petit nombre apparent des applications de la cire, il serait à désirer que la production augmentât assez pour satisfaire à la demande.

De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques. — Combinaison (CARBONOPHOSPHATES) ou dissolution. — Applications diverses, par le Dr A. Barillé, pharmacien principal à l'hôpital militaire Saint-Martin, à Paris (1)

M. le pharmacien principal Barillé, auquel nous devons de nombreux et fort intéressants travaux sur les phosphates de calcium, élargit le cadre de ses précédentes recherches en étudiant l'action de l'acide carbonique sous pression sur toute la série des phosphates métalliques ; il termine ainsi une question d'ensemble absolument inédite. Cette action de l'acide carbonique en présence de l'eau, donne lieu : soit à une simple *dissolution* du phosphate sans transformation chimique, et c'est le cas le plus général ; soit à la formation d'un *composé* auquel l'auteur donne le nom de *carbonophosphate* et cela seulement pour les phosphates dont les bases peuvent donner des bicarbonates (phosphates de potas-

(1) Brochure de 34 pages, Octave Doin, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris.

sium, de sodium, d'ammonium, de calcium, de baryum et de magnésium). — Ces derniers composés n'ont pu être isolés, mais leur existence en solution est démontrée ; ce sont des corps intermédiaires, très instables, qui semblent ne pouvoir exister qu'en dissolution. Les uns correspondant aux phosphates bibasiques auraient pour formule :

$$(PO^4, H, M'^2)^2\ 2\ CO^2\ ;$$

M. le Dr Barillé les appelle *carbonophosphates bibasiques* ; ils se dissocient au contact de l'air et reproduisent les phosphates bibasiques mis en expérience, en perdant deux molécules d'acide carbonique. Les autres, obtenus avec les phosphates tribasiques, seraient constitués par l'union d'une molécule de carbonophosphate bibasique avec deux molécules de bicarbonate :

$$(PO^4, H, M'^2)^2\ 2\ CO^2,\ 2\ CO^3, HM'\ ;$$

Ce sont les *carbonophosphates tribasiques* ; ils donnent, comme produits de décomposition, un phosphate bibasique et le bicarbonate correspondant.

Expérimentalement, l'auteur démontre que la présence d'une molécule de bicarbonate métallique a pour conséquence de limiter la dissolution du phosphate bibasique dans l'acide carbonique, ce qui généralise et confirme les résultats obtenus par M. Th. Schlœsing avec le phosphate tricalcique.

Nous relevons, dans les tableaux indiquant le degré de solubilité carbonique de la plupart des phosphates métalliques connus, le cas particulier du phosphate trilithique. La dissolution de ce sel, presque insoluble dans l'eau, a pu être réalisée jusqu'à la proportion de 1 gramme par litre.

Après ces données générales, M. Barillé montre l'intérêt pratique qui s'attache à cette étude. Sa conception originale des carbonophosphates lui fournit le moyen de préciser le rôle que jouent les combinaisons carboniques dans un grand nombre de phénomènes géologiques et physiologiques.

L'instabilité des carbonophosphates permet d'obtenir des cristaux mesurables de phosphates bibasiques et de distinguer, dans certains cas, les phosphates bimétalliques naturels des phosphates trimétalliques correspondants. La dissociation du carbonophosphate tricalcique en phosphate bicalcique et bicarbonate donne une hypothèse rationnelle de la formation simultanée des gisements de brushite et de craie.

Ces combinaisons interviennent dans l'assimilation des phosphates ; elles semblent jouer un rôle important dans le maintien de la tension de l'acide carbonique dans le sang et peuvent servir à expliquer l'action des eaux bicarbonatées dans la phosphaturie ; elles paraissent enfin susceptibles d'application thérapeutiques.

En résumé, par une théorie des plus séduisantes appuyée sur une expérimentation rigoureuse, l'auteur fait de l'acide carbonique l'*agent convoyeur* des phosphates. — Ce rôle peut être encore amplifié. — Les auteurs n'ont-ils pas démontré l'existence, dans les végétaux, de principes dédoublables avec production d'acide carbonique? Bien d'autres substances minérales, d'autres molécules organiques complexes, sont vraisemblablement offertes à la cellule par l'acide carbonique ; d'autres sont reprises et véhiculées dans les produits d'excrétion sous forme de groupements instables comparables à ceux des *carbonophosphates*.

Quoiqu'il en soit, l'œuvre de M. le pharmacien principal Barillé, toute personnelle, résultat de longues et patientes recherches, ouvre une voie nouvelle aux travailleurs que passionnent les problèmes ardus de la chimie biologique.

L. André.
Pharmacien major.

Recherche de l'alun dans le vin.

Par **M. F. Lopresti.**

(*Staz. speriment. agrar. Ital.*, XXXIII, 373.)

Le procédé pour déceler par le bois de campêche la présence de l'alun dans la farine peut être appliqué au vin de la manière suivante : 50 centimètres cubes de vin sont évaporés au tiers du volume dans un vase de porcelaine et décolorés, au moyen de noir animal ; on filtre, on lave ;puis le filtrat est rigoureusement neutralisé par un alcali caustique dilué (indicateur, tournesol). On ajoute ensuite de l'eau distillée pour rétablir le volume primitif.

3 centimètres cubes de cette solution sont traités par un centimètre cube d'alcool (à 90-95 $^0/_0$) et 5 à 6 gouttes d'une solution de bois de campêche fraîchement préparée avec 5 grammes de bois et 100 centimètres cubes d'alcool ordinaire.

Si l'on se trouve en présence d'alun, il se produit une couleur bleue ou violette ; s'il n'y en a pas, le liquide est jaune orange.

Il est important d'obtenir la neutralité absolue du vin préparé ; s'il est acide, la teinte bleue peut ne pas apparaître et, s'il est alcalin, la coloration bleue n'est pas une preuve de la présence de l'alun.

Les phosphates naturellement en présence dans le vin et dont la proportion varie entre 0,04 gr. et 0,9 gr. par litre, sont précipités par l'alun, de sorte que si l'on obtient un résultat positif par ce procédé, il y a indication d'une addition d'alun par litre (ce qui équivaut à 0,04 gr. de phosphate.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 4 juillet. — Sur certaines équations fonctionnelles et sur une classe de surfaces algébriques par M. Emile Picard.

— Synthèses dans la série de l'anthracène II. Dihydrure d'anthracène γ-triphénylé et ses dérivés. Note de MM. A. Haller et A. Guyot.

La diphénylanthrone ajoutée goutte à goutte en solution benzénique dans une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium donne le dihydrure d'anthracène γ-hydroxylé et triphénylé.

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown \; \diagup C^6H^5 \\ C \\ C^6H^4 \diagup \qquad \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown CO \diagup \end{array} + C^6H^5MgBr = \begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown \; \diagup C^6H^5 \\ C \\ C^6H^4 \diagup \qquad \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown C \diagup \\ BrMgO \diagup \; \diagdown C^6H^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown \; \diagup C^6H^5 \\ C \\ C^6H^4 \diagup \qquad \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown C \diagup \\ BrMgO \diagup \; \diagdown C^6H^5 \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} C^6H^5 \diagdown \; \diagup C^6H^5 \\ OC \\ C^6H^4 \diagup \qquad \diagdown C^6H^4 \\ \diagdown HOC \diagup \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + Mg \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown Br \end{array}$$

Ce corps cristallise avec un molécule d'éther qu'il perd à 120° C et alors il fond à 200°. L'éther méthylique fond à 218° et l'éther éthylique à 250° C. Pour obtenir le dihydrure d'anthracène triphénylé, on traite par la poudre de zinc une solution acétique bouillante du carbinol ou de ses éthers. Ce carbure est en petits cristaux blancs fusibles vers 220° C.

On peut encore préparer cet hydrocarbure en traitant l'éther méthylique de l'acide triphénylméthane o-carbonique par le bromure de triphénylmagnésium. Enfin on n'a pas réussi à obtenir le dihydrure d'anthracène triphénylé en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur les éthers méthyliques de l'acide o-phtalique.

— Le travail musculaire et sa dépense énergétique dans la contraction dynamique avec raccourcissement graduellement croissant des muscles, s'employant au soulèvement des charges (travail moteur). Influence du nombre des excitations de la mise en train de la contraction. Note de M. A. Chauveau.

— Le trypanroth dans le traitement de quelques trypanosomiases. Note de M. A. Laveran.

MM. P. Ehrlich et K. Shiga ont employé avec succès, dans le traitement du caderas, chez les souris, un produit colorant de la benzopurpurine auquel ils ont donné le nom de trypanroth. Ce produit s'obtient en condensant 1 mol. de tétrazobenzidine monosulfonée avec 2 mol. de β-naphtylamine disulfonate de sodium. Ce produit est peu toxique, on peut injecter sans danger, à une souris de 15 grammes, 0,30 cc. d'une solution à 1 $^0/_0$. La peau se colore en rouge ou en rose et la coloration persiste plusieurs semaines.

— Sur les propriétés de différentes substances relativement à l'émission pesante. Note de M. R. Blondlot.

L'émission pesante projetée spontanément par certains corps paraît être due à certaines combinaisons dues à des actions chimiques très faibles produites à la surface des corps métalliques, l'activité des corps liquides proviendrait de combinaisons volatiles.

— Sur les graisses des Névroptéridées. Note de M. Grand'Eury.

— Présentation du quinzième bulletin chronométrique (1902-1903) de l'observatoire de Besançon. Note de M. Lœwy.

— M. Laveran fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il a publié en collaboration avec M. Mesnil et intitulé *Trypanosomes* et *Trypanosomiases*.

— M. Giard fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il publie intitulé *Controverses transformistes*.

— M. Fliche est élu membre correspondant dans la section d'économie rurale, en remplacement de M. Lechartier, décédé.

- M. le Secrétaire Perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume de MM. E. de Wildeman et L. Gentil, ayant pour titre : « Lianes caoutchoutifères de l'Etat indépendant du Congo. »

— Sur les fonctions représentables analytiquement. Note de M. Lebesgue.

— Sur la théorie générale des réseaux et des congruences. Note de M. Emile Martin.

— Sur une égalité générale commune à toutes les fonctions fondamentales. Note de M. Stekloff.

— Sur la stabilisation de route des ballons dirigeables. Note de M. Henri Hervé.

— Effets comparés des rayons β et des rayons N ainsi que des rayons α et des rayons N_1 sur une surface phosphorescente. Note de M. Jean Becquerel.

Les radiations émises par le polonium agissent de façons diverses sur le sulfure de calcium. Certains rayons produisent la même augmentation de visibilité que les rayons N ; les rayons α quoique excitant légèrement la phosphorescence, diminuent considérablement la netteté de l'écran détecteur.

— Sur les rayons cathodiques. Réponse à la note de M. PELLAT. Note de M. VILLARD.

— Sur la coexistence et l'impossibilité de constater des températures voisines très différentes. Note de M. Ernest SOLVAY.

La température indiquée par un thermomètre placé dans un milieu dit à température constante, ne donne que la température moyenne des différents éléments qui constituent ce milieu et qui sont à des températures très différentes. Ce sont naturellement les éléments qui existent en quantité prépondérante dans le milieu qui déterminent la température dite constante, aucune indication thermique relative aux éléments individuels ne pouvant être obtenue.

Une hétérogénéité énergétique analogue existe, de façon moins tangible, il est vrai, dans tous nos milieux telluriques, et l'on s'en convaincra mieux encore en constatant que les expérimentateurs qui s'appliquent à y rechercher les phénomènes de la radioactivité sont arrivés à la déceler partout : toute matière examinée jusqu'ici présente la radioactivité. C'est donc dans le milieu lui même qu'il faut rechercher l'origine véritable des phénomènes énergétiques intenses qui accompagnent la radioactivité et non une dissociation des atomes matériels, production qui s'effectuerait dans des conditions qui sont en opposition la plus flagrante avec toutes les notions acquises sur la genèse de l'énergie dans les phénomènes naturels.

Les substances radioactives, ne font que recevoir, condenser et renvoyer des rayons énergétiques d'origine solaire, préexistants dans le milieu et le caractère à la fois matériel et énergétique de l'émanation offre la preuve la plus évidente de la potentialisation spécifique de l'énergie. En somme, on peut considérer que les substances radioactives se conduisent vis à vis des émanations comme des miroirs vis-à-vis de la lumière, elles ne feraient que renvoyer ces émanations comme un miroir réfléchit la lumière. Du reste on n'a pu jusqu'à présent, dans les expériences faites sur les substances radioactives, s'affranchir des actions thermiques électriques et magnétiques qui existent à la surface de la terre.

— Sur le dosage spectrophotométrique de petites quantités d'oxyde de carbone dans l'air. Note de M. L. DE SAINT-MARTIN.

— Détermination du poids atomique de l'azote par l'analyse en volume du protoxyde d'azote. Note de MM. Adrien JACQUEROD et St. BOGDAN.

MM. GUYE et BOGDAN ont trouvé par l'analyse en poids du protoxyde d'azote, avec pesée du protoxyde et de l'oxygène en moyenne 14,007 pour poids atomique de l'azote. L'analyse en volume du protoxyde conduit au nombre 14,019. Il résulte donc de ces déterminations que la valeur 14,04 admise aujourd'hui pour le poids atomique de l'azote est trop élevée et que la valeur exacte n'est probablement pas supérieure à 14,02.

— Etats allotropiques du sulfure d'antimoine. Chaleurs de formation. Note de MM. GUINCHANT et CHRÉTIEN.

ROSE puis FUCHS ont signalé l'existence d'un sulfure d'antimoine obtenu en refroidissant brusquement à 0° la stibine fondue. Si l'on refroidit brusquement des vapeurs de trisulfure, on obtient un sulfure de couleur lilas vraisemblablement identique à celui de Rose. Lorsqu'on chauffe le sulfure obtenu par précipitation ou le sulfure préparé par condensation, il se transforme rapidement en sulfure noir vers 220° ; si l'on opère à 100° avec de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient la même transformation. Les chaleurs de formation correspondant à ces divers états allotropiques sont les suivantes :

$Sb^2 + S^3$ oct $= Sb^2S^3$ précipité sec	+ 32,6 cal.
$Sb^2 + S^3$ oct $= Sb^2S^3$ lilas	+ 33,9 »
$Sb^2 + S^3$ oct $= Sb^2S^3$ noir	+ 38,2 »

— Action du gaz ammoniac sur le trichlorure, le tribromure et le triiodure d'arsenic. Note de M. C. HUGOT.

Le gaz ammoniac sec, en réagissant à *basse température*, sur les dérivés halogénés de l'arsenic, donne de l'amidure d'arsenic que l'on peut transformer en imidure et azoture d'arsenic.

Le trichlorure d'arsenic, le tribromure ou le triiodure d'arsenic saturés de gaz ammoniac entre — 40° et — 30° C se décomposent en donnant un sel ammoniacal et de l'amidure d'arsenic. Avec le chlorure, la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$AsCl^3 + 6\,AzH^3 = As(AzH^2)^3 + 3\,AzH^4Cl.$$

L'amidure d'arsenic est une poudre blanc-grisâtre amorphe, stable à l'abri de l'air humide, au-dessous de 0° seulement où à la température ordinaire dans une atmosphère d'ammoniac. L'eau le décompose suivant l'équation

$$2\,As(AzH^2)^3 + 3\,H^2O = As^2O^3 + 6\,AzH^3.$$

Porté au-dessus de 0° l'amidon se transforme en imidure

$$2\,As(AzH^2)^3 = As^2(AzH)^3 + 3\,AzH^3.$$

La décomposition est complète vers 60°.

Chauffé vers 250° l'imidure se transforme en azoture qui est une poudre rouge orangé qui se décompose brusquement à une température voisine de son point de formation.

— Sur une méthode de dédoublement de l'acide lactique de fermentation en ses composants actifs sur la lumière polarisée. Note de M. E. JUNGFLEISCH.

Le lactate de quinine dissous à chaud dans l'alcool à 70 °/₀, laisse déposer par refroidissement, des aiguilles de lactate inactif, mais si on laisse ces cristaux en contact dans un vase fermé avec les eaux-mères, ils se transforment peu à peu en cristaux octaédriques qui sont constitués par du lactate de quinine. Le lactate gauche reste en solution, on l'obtient sous forme d'aiguilles soyeuses en séparant l'alcool. Les propriétés de l'acide lactique et du lactate de zinc obtenues en partant du sel précédent différant sensiblement de celles attribuées à l'acide sarcolactique ; l'auteur a préparé du lactate de qui-

nine avec l'acide lactique retiré de l'extrait de viande. Les deux corps ont la même composition, les mêmes propriétés et les mêmes constantes cristallographiques.

— Synthèse du glycol pentaméthylénique $HO(CH^2)^5OH$, du nitrite et de l'acide pimélique. Note de M. J. L. Hamonet.

Pour obtenir le glycol pentaméthylénique, on transforme le dibromopentane en diacétine, et celle-ci par saponification donne le glycol correspondant. Ce glycol est un liquide épais presque comme de la glycérine; sa saveur est brûlante et amère, il bout à 238°-239° sous la pression de 760 millimètres, sa densité est 0,994 à 18°. Traité par le cyanure de potassium, le diiodopentane donne le nitrite pimélique qui est constitué par un liquide assez mobile à la température ordinaire et bouillant à 175-176° sous 14 millimètres de pression D = 0949 à 18°. Ce nitrite saponifié par l'acide chlorhydrique en solution concentrée donne l'acide pimélique.

— Action des composés organomagnésiens mixtes sur la phtalimide et phénylphtalimide. Note de M. Constantin Béis.

La réaction des composés organomagnésiens sur la phtalimide donne des produits qui, traités par l'eau conduisent à des corps qui correspondent à

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \underset{\large R}{\overset{|}{C}}\diagdown OH\end{matrix}\right\rangle AzH - H^2O.$$

Cette déshydratation peut se faire d'une des deux façons suivantes exprimées par les formules :

(1) $$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C\\ |\\ C^2H^5\end{matrix}\right\rangle\!\!/\!\!/ Az$$ (Ethylisoindolone

(2) $$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C\\ \|\\ CH - CH^3\end{matrix}\right\rangle AzH$$ (Ethylidènephtalimidine)

De ces deux formules la seconde parait la plus admissible parce que si l'on fait agir le bromobenzène sur la phtalimide en présence du magnésium, et en traitant le produit de la réaction par l'eau on obtient un corps fusible vers 160° et qui d'après l'analyse conduit à la formule :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \underset{\large C^6H^5}{\overset{|}{C}}\diagdown OH\end{matrix}\right\rangle AzH.$$

D'où il résulte que lorsqu'il ne peut pas se former de double liaison entre le carbone portant l'oxhydrile et le groupement qu'on attache, il n'y a pas déshydratation. L'éthylidène phtalimidine donne une combinaison argentique, ce qui le rapproche de la phtalimidine de Grœbe.

— Composés iodés obtenus avec la métranitraline. Note de M. Brenans.

En mélangeant des solutions acétiques de chlorure d'iode et de métanitralinine, on obtient la nitraniline monoiodée 1 6,3, la nitraniline diiodée 1 : 2 : 34 et la nitraniline diiodée 1 : 2 : 63, déjà obtenue par Michael et Norton.

— Nouvelle synthèse de l'acide αα-diméthyladipique. Note de M. G. Blanc.

En réduisant par l'alcool et le sodium l'éther αα diméthylsuccinique, on obtient un glycol et une lactone la 2,2-diméthylbutyrolactone. Cette dernière, traitée par le pentabromure de phosphore, le produit de la réaction traité lui-même par l'alcool donne l'éther bromé $C^2H^5COC.(CH^3)^2.CH^2.CH^2Br$ qui bout à 100° (10 millimètres). Celui-ci condensé avec l'éther cyanacétique sodé pur donne l'éther cyané :

$$C^2H^5COC(CH^2)^2CH^2.\ CH^2\underset{\large CAz}{\overset{}{\underset{|}{CH}}} - CO^2C^2H^5$$

bouillant à 205-210° (15 millimètres). Cet éther hydrolysé par la potasse alcoolique donne l'acide $CO^2H.\ C(CH^3)^2.\ CH^3.\ CH^3CH(CO^2H)^2$ fusible à 167-168°, lequel chauffé à 180° perd de l'anhydride carbonique en se transformant en acide αα-diméthyladipique fusible à 87-88°.

— Sur la formaldéhyde atmosphérique. Note de M. Henriet.

L'auteur ayant voulu doser l'aldéhyde formique dans l'air est arrivé à des chiffres tels que la quantité de cette aldéhyde qu'il a trouvée devait rendre l'air irrespirable. Il a donc été amené à penser que l'aldéhyde formique se trouve dans l'air sous la forme d'une combinaison qui expliquerait la forte proportion d'acide carbonique produite au contact de l'oxyde mercurique.

— Sur de nouveaux résultats obtenus avec les filtres en porcelaine, céramiques diverses. Note de M. Garros.

— Sur le mécanisme de la contraction des fibres musculaires lisses dites à double striation oblique ou à fibrilles spiralées et en particulier celles des muscles adducteurs des Lamellibranches. Note de M. Marceau.

— Sur quelques points de l'anatomie des Cirrhipèdes. Note de M. O. Gruvel.

— Sur la polychromie normale et la culture des spermatozoïdes. Note de M. Alphonse Labbé.

— De la polychromie polytaxique florale des végétaux spontanés. Note de M. G. Coutagne.

— La question de la culture des cotonniers en Afrique tropicale. Note de M. Aug. Chevalier.

— De la présence de l'hydroquinone dans le poirier. Note de MM. G. Rivière et Bailhache.

Les bourgeons de poirier traités par l'alcool à 95° donnent de 3 à 5 grammes d'hydroquinone par kilogramme. On n'a pas trouvé de phloridzine.

— Sur les mycorhizes des racines latérales des poivriers. Note de M. de Cordemoy.

— Nouvelles recherches sur l'appareil végétatif de certaines urédinées. Note de M. Jakob Eriksson.

— Sur la culture et le développement du champignon qui produit l'anthracnose de la vigne. Note de MM. Viala et Pacottet.

— Sur la variabilité de la température dans les régions antarctiques. Note de M. Henryk Arctowski.

— M. Jourdain adresse une note ayant pour titre : « Le serpent de mer. »

— M. Odier adresse une note additionnelle à son travail intitulé : Perfectionnements du système musical. »

Séance du 11 juillet. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse une ampliation du Décret, par lequel le Président de la République approuve la nomination de M. Maquenne, comme Membre de la Section d'Economie rurale, en remplacement de M. Duclaux.

— Etudes thermochimiques de la dissolution et la polymérisation du cyanogène. Note de M. Berthelot.

— Sur la chaleur de transformation du sulfure noir cristallisé d'antimoine en sulfure orangé précipité, par M. Berthelot. Voir, pour ces deux notes à répétition, la séance du 18 juillet.

— Condensation de la bromacétine du glycol avec les éthers acétoacétique et acétone dicarbonique, Note de MM. Haller et March.

Quand on fait réagir l'oxyde d'éthylène sur les dérivés sodés des composés méthyléniques, on obtient des produits d'addition qui, dans le cas des éthers maloniques, par exemple, constituent des éthers carbobutyrolactoniques. Si l'on remplace l'oxyde d'éthylène par la bromacétine du glycol, on obtient des produits dans lesquels le reste CH^2. CH^2OCOCH^3 subsiste intégralement. C'est ainsi qu'avec des éthers acétoacétiques sodés, on obtient les γ-acétoxybutyrates d'alcoyles-α-alcoylés

$$CH^3 - CO - CHNa - CO^2R + CH^2Br.\, CH^2OROCH^3 = CH^3.\, CO^2.\, CH^2.\, CH^2 - CH\begin{matrix} \diagup COCH^2 \\ \diagdown CO^2R \end{matrix}$$

composés qui forment avec la semicarbazide une seule et même pyrazoline fondant à 163°

$$CH^3CO^2 - CH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix} \diagup CO^2R \\ \diagdown COCH^3 \end{matrix} + AzH^2.\, AzHCO.\, AzH^2 = \begin{matrix} & & CH^2 - CH^2OCOCH^3 & \\ & & | & \\ CH^3 - & C - & CH - & CO \\ & \| & & \diagup \\ & Az - & Az - & COAzH^2 \end{matrix}$$

En même temps que ces éthers il se forme des produits cristallins constitués par des dérivés de l'acide dioxyphénylacétiquedicarbonique avec l'α-acétoxéthylacétonedicarbonate de méthyle des composés dont la composition et le poids moléculaire correspondent à ceux d'un éther diméthylique du même acide dioxyphényle :

$$C^6H \begin{matrix} \diagup CH^2 - CO^2CH^3\ (1) \\ = (OH)^2 - (3.\ 5) \\ \diagdown (CO^2CH^3)^2\ (?) \end{matrix}$$

— Origines alimentaires de l'arsenic normal. Note de MM. Armand Gautier et P. Clausmann.

L'arsenic existe dans la chair musculaire des mammifères, dans celle de certains poissons et crustacés, dans le sel gris, les végétaux sont moins riches en arsenic, et certains même n'en contiennent pas. On peut estimer à 21 millièmes de milligramme la proportion d'arsenic absorbée par jour avec les aliments. En somme il semble résulter de cette note que l'arsenic n'est pas un élément indispensable à la cellule vivante, et si on le trouve à l'état constant dans l'organisme animal, cela tient à ce que l'absorption de ce métalloïde se fait continuellement, et qu'il se transmet par voie héréditaire de l'ascendant au descendant.

— Travail musculaire et sa dépense énergétique dans la contraction dynamique au raccourcissement décroissant des muscles, s'employant au réfrénement de la descente d'une charge (travail résistant), par M. Chauveau.

— Analyse du natron contenu dans les urnes de *Matherpra* (Thèbes, XVIIIe dynastie). Note de MM. Lortet et Hugonnencq.

Dans les fouilles pratiquées par M. Lortel dans la vallée de Biban el Molouk, près de Thèbes, on découvrit le tombeau inviolé d'un prince nommé Maherpra, qui devait vivre probablement sous le roi Aménothès III. Cette tombe contenait huit grandes jarres renfermant une matière jaune pulvérulente présentant à l'œil nu des fragments, des débris de végétaux, du sable, de l'argile, etc. Soumise à l'analyse cette matière donna les résultats suivants :

Matière résineuse et produits végétaux	25 °/₀
Sable et argile	15 »
Natron	60 »

Le natron était constitué par :

Chlorure de sodium	35,44 °/₀
Sulfate de soude anhydre	15,93 »
Sesquicarbonate de sodium anhydre	48,61 »

La résine était formée par un mélange de diverses substances aromatiques où dominait la myrrhe accompagnée d'encens et de bedellium. Quant aux débris végétaux ils semblent formés par les rhizomes odorants du *Cyperus rotondus*.

— Sur le réglage des montres à la mer par la télégraphie sans fil. Note de M. J.-A-Normand.

— M. Mascart, président, Troost, vice-président, Moissan, Guyon et Lacroix sont délégués par l'Académie pour assister à l'inauguration du monument élevé à Pasteur, à Paris, place de Breteuil. C'était bien la peine d'envoyer une si nombreuse délégation puisque les comptes-rendus sont restés muets, par l'ordre de M. Marcelin Berthelot, sur ce qui s'est passé devant elle et sur ce qu'a dit son président. Jamais pareil scandale ne s'était produit dans une Académie. Voir l'article de tète.

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance un ouvrage de M. René Worms, intitulé : « Philosophie des Sciences sociales ; II, Méthodes des Sciences sociales ».

— Sur deux problèmes relatifs aux surfaces isothermiques. Note de M. Ruffy.

— Sur l'onde explosive. Note de M. Jouguet.

— Sur les rayons cathodiques et la magnétofriction. Réponse à une note de M. Villard, par M. Pellat.

— Sur l'indice de réfraction des solutions. Note de M. Edmond Van Aubel.

D'après M. Chéneveau la part due au corps dissous $\Delta = n - n_e$ pour adopter les notations de ce physicien est en général proportionnelle à la concentration C (teneur en grammes par litre). Or l'expérience démontre que la loi de M. Chéneveau pour les solutions aqueuses d'acides bases et sels minéraux ne s'applique à aucun des mélanges et solutions qui ont été examinés. Les dissolutions de chlorure de lithium dans l'eau satisfont à la règle énoncée ci-dessus, tandis que le même sel dissous dans l'alcool amylique donne lieu à des écarts considérables.

— Sur les densités de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène. Note de MM. Adrien Jacquerod et Alexandre Pintza.

Les résultats obtenus avec cinq expériences sur l'oxygène conduisent à la valeur 1,4292 gr. pour le poids du litre de ce gaz à 0° sous la pression normale (latitude 45° et niveau de la mer). Pour l'anhydride sulfureux le nombre obtenu relativement à la pression de 760 est très voisin de celui de M. Leduc (2,9267).

— Sur la chaleur de combustion des composés organiques sulfurés. Remarques relatives aux composés halogénés. Note de M. P. Lemoult.

Réactions des éthers α-β-dicétobutyriques. Action de la phénylhydrazine. Note de MM. Bouveault et A. Wahl.

L'action de l'acide azoteux sur les éthers acétylacétiques dans des conditions déterminées conduit aisément aux éthers α-β dicétobutyriques $CH^3 - CO - COOR$. Ces éthers réagissent à froid sur la phénylhydrazine pour donner des monophénylhydrazones. Ces hydrazones se transforment à l'ébullition en solution acétique en dérivés du pyrazol. Or cette transformation ne peut s'accomplir qu'en admettant pour la monophénylhydrazone la constitution d'un dérivé β. C'est du reste ce que l'expérience démontre. En outre elle est un argument sérieux en faveur de la formule hydrazonique des azoïques mixtes dérivés de l'éther acétylacétique.

— Recherches sur la série du pyrane. Note de MM. E.-E. Blaise et H. Gault.

Dans cette note les auteurs disent qu'ils ont cherché à préparer des acides pyraniques en partant des acides dicétoniques 2 : 6 dicarboxylés 1 : 7. Ils ont dans ce but entrepris la condensation de différents aldéhydes avec l'éther oxalacétique. Ils ont opéré en faisant réagir deux molécules du dit éther sur une molécule d'aldéhyde formique en présence de pipéridine. Le produit saponifié à chaud par l'acide chlorhydrique étendu dégage de l'anhydride carbonique et donne un corps répondant à la formule :

$$COOH - CO - (CH^2)^3 - CO.\ COOH.$$

Par hydrogénation cet acide donne l'acide pimélique, son oxime décomposé par ébullition avec de l'eau perd de l'acide carbonique et donne le dinitrile glutarique que l'on peut transformer en anhydride glutarique. C'est donc bien l'acide dioxopimélique. Il fond à 127°. Déshydraté dans des conditions convenables, cet acide donne naissance à l'acide pyranedicarbonique fusible vers 250°.

— Sur quelques éthers phénoliques à chaîne pseudoallylique $R - C(CH^3) = CH^2$. Note de MM. Béhal et Tiffeneau.

La préparation des éthers phénoliques à chaîne pseudo-allylique s'effectue en soumettant à l'action de l'iodure de méthylmagnésium les éthers-sels correspondants. La réaction principale fournit un alcool tertiaire, mais il se forme toujours à côté une quantité plus ou moins considérable du dérivé pseudo-allylique. Toutefois si l'on veut obtenir plus spécialement le dérivé pseudo-allylique, il est nécessaire de faire agir sur l'éther-sel envisagé une ou plusieurs molécules supplémentaires d'iodure de méthylmagnésium.

— Action d'un trace de quelques sels et des alcalis caustiques sur l'éther diphénylcarbonique. Note de M. R. Fosse.

Une faible quantité de carbonate sodique sec décompose le carbonate diphénylique en acide carbonique-phénol et orthophénoxybenzoate de phényle. Les sels alcalins des acides polybasiques analogues à l'acide carbonique tels que les acides phosphoriques arsénique et borique agissent d'une façon identique sur le carbonate diphénylique. Ces acides, possédant une fonction acide et une fonction alcool ou mieux phénol, il était admissible que l'acide salicylique qui est un acide phénol agirait de la même manière sur le diphénylcarbonate. En effet les salicylates mono et disodiques décomposent cet éther comme les sels alcalins des acides précités.

— Mécanisme du cytoplasma (lipaséidine) dans la graine en voie de germination. Réalisation synthétique *in vitro* de ce mécanisme. Note de M. Maurice Nicloux.

Le mécanisme de l'acidification des graines oléagineuses pendant la germination s'explique par la

saponification des corps gras au moyen de la *lipaséidine* ferment saponifiant contenu dans le protoplasma qui agit en présence de l'acide carbonique et de l'eau.

— Sur un nouveau Trypanosome des oiseaux. Note de M. Thiroux.

— De quelques phénomènes d'ovogénèse chez les Cirrhipèdes. Note de M. O. Gruvel.

— Sur la structure du cœur chez les Gastéropodes et les Lamellibranches. Note de M. F. Marceau.

— Sur le développement du Black-Rot. Note de MM. P. Viala et P. Pacollet.

L'accoutumance aux corps toxiques du *G. Bidwellii* après de nombreux passages dans un milieu à doses déterminées, puis sur milieux de plus en plus riches, s'est montrée aussi nette dans les expériences entreprises que la variation de virulence que présente le parasite suivant les milieux physiques ou nutritifs dont il provient.

— Sur la garéwaïte, une nouvelle roche filonienne basique de l'Oural du Nord. Note de MM. Duparc et Pearce.

Une roche nouvelle a été rencontrée dans les roches éruptives de la chaîne de Tilaï. Cette roche se trouve en filons dans les gabbros à olivine mélanocrates développées dans l'extrémité sud-ouest de la chaîne aux sources de la rivière Garewaïa, de là son nom Garéwaïte. Elle doit être considérée par sa composition minéralogique et chimique comme appartenant à la famille de la troctolite dont elle représente un terme filonien caractérisé par la structure porphyrique et la présence du pyroxène.

— Ondes stationnaires observées au voisinage du corps humain. Note de M. Augustin Charpentier.

— Localisation de l'iode chez la tortue d'Afrique. Note de MM. Doyon et Chenu.

Dans la tortue d'Afrique les parathyroïdes ne contiennent pas ou peu d'iode ; 2° dans la carapace et le plastron, l'iode est localisée dans la partie cornée.

— Action des sels de métaux alcalino-terreux sur la substance vivante. Note de M. Paulesco.

Les doses limites des sels alcalino-terreux, c'est-à-dire les doses maxima de ces sels qui, agissant sur une même quantité de levure de bière, produisent un même effet (arrêt de dégagement de gaz carbonique) sont proportionnelles aux poids moléculaires.

— Influence de la stérilisation des aliments. Note de M. Charrin.

Au point de vue des digestions figurées, on peut dire qu'à côté des microbes nuisibles il y en est d'utiles, de nécessaires en tant que ferments figurés.

— Sur la contractilité du protoplasma : action du chlorhydrate d'amyléine sur le mouvement ciliaire. Note de M. Launoy.

— A propos d'une prétendue chlorophylle de la soie. Note de M. Jules Villard.

— M. Vidal adresse une note complémentaire à la communication qu'il a faite le 27 juin dernier sur l'action des pétards paragrêles sur les orages.

Séance du 18 juillet. — Expériences sur l'oxydation lente du cyanogène et des cyanures, par l'oxygène libre. Note de M. Berthelot.

C'est dans cette séance que M. Mascart devait donner lecture du discours qu'il avait prononcé le 16 juillet comme délégué de l'Académie des Sciences devant le monument Pasteur. Laisser paraître l'éloge de Pasteur dans le Compte-rendu qu'il contresignait ne pouvait faire l'affaire de M. Marcelin Berthelot qui, vite, s'est empressé de ne rien publier sur ce sujet, mais par contre de se mettre en avant et de nous donner une fois de plus, sous son nom, les travaux qu'on lui fait au rabais. Il est vrai que « ses hypothèses gratuites », comme le lui disait Pasteur, roulant toujours dans le même cercle vicieux, ne pouvaient le mener à rien, scientifiquement parlant ; et publiant depuis vingt ans ainsi que le répétait Cahours, le même mémoire, les idées originales lui ayant toujours fait défaut, comme on le constate quand on remontre aux sources où il s'est abreuvé ; alors il s'est lancé, voici 30 ans, dans les mesures calorimétriques comme certains dans les mesures barométriques avec appareils enregistreurs. — On fait ce qu'on peut. — Là, il y avait de quoi glaner, surtout quand le travail est exécuté par d'autres, les appareils enregistreurs n'existant pas. Tous ceux qui ont passé par le Collège de France savent que M. Marcelin Berthelot n'a jamais été capable de prendre une mesure calorimétrique. Par conséquent celles qu'il nous donne aujourd'hui sont *sans valeur* comme toutes celles qu'il a publiées *sous son seul nom* ; car autant un expérimentateur met de conscience et de soins dans les résultats qu'il cherche quand son nom figure en tête du travail effectué, autant il s'en désintéresse et y va du coup de pouce quand un autre doit scientifiquement bénéficier de ce qu'il n'a pas fait. Ceci mérite d'être bien connu des savants étrangers qui croiraient à l'exactitude absolue de leurs mesures calorimétriques sous le prétexte que M. Marcelin Berthelot, venu après eux, aurait retrouvé les mêmes nombres.

— Immunité naturelle des cynocéphales pour les Trypanosomes. Activité de leur sérum sur les Trypanosomes. Note de M. A. Laveran.

— Cartes hypsométriques des assises crétaciques dans le nord de la France, région de Douai. Note de M. J. Gosselet.

— M. Gros soumet au jugement de l'Académie des « Considérations sur les principes de l'Arithmétique ».

— M. Lucien Robin adresse une note ayant pour titre : « Recherches et dosage de l'acide citrique dans les vins. »

— M. S. Abdullah soumet au jugement de l'Académie un travail relatif aux tables de correction des levers et couchers de la Lune.

— M. Averly adresse un complément à son ouvrage sur « Le Problème du vol ».

M. le Secrétaire perpétuel donne lecture de deux dépêches de M. Kilian relatives à des secousses de tremblement de terre ressenties à Grenoble les 12 et 13 juillet et d'une dépêche de M. Marchand au sujet d'une secousse ressentie à Bagnières-de-Bigorre le 13 juillet à la même heure qu'à Grenoble.

— Ballons dirigeables. Stabilité longitudinale. Note de M. Ch. Renard.

— Sur la propagation anormale de la lumière au voisinage d'une ligne focale et sur les interférences des vibrations dont les amplitudes sont des fonctions différentes de la distance. Note de M. SAGNAC.

— Sur la disparition dans l'étincelle oscillante des raies du silicium présentes dans les spectres de certaines étoiles. Note de M. A. DE GRAMONT.

Des recherches antérieures relatives à l'effet de la self-induction sur les spectres de métalloïdes, ont permis de constater, dans la partie visible du spectre du silicium, le départ très tranché d'une partie de ses raies quand l'étincelle devient oscillante, tandis que les autres lignes restent inaltérées ou même légèrement renforcées pour des valeurs de self assez considérables. Or, ces recherches appliquées au spectre des étoiles ont permis de constater :

1° Que seules, les étoiles de première classse à hydrogène et à hélium, montrent les raies du silicium disparaissant sous l'action de la self-induction ;

2° Les étoiles de deuxième classe (type solaire) montrent les raies spéciales à l'arc ;

3° Les étoiles des troisième et quatrième classes, de température peu élevée, n'ont montré aucune raie du silicium.

— Variation de l'indice de réfraction d'un électrolyte soumis à l'action du courant. Note de M. BORDIER.

L'action d'un courant diminue l'indice de réfraction des solutions électrolytiques et cette diminution d'indice est d'autant plus grande que l'intensité du courant est plus considérable.

— Influence de l'intensité du courant dans l'électrolyse par courant alternatif. Note de MM. BROCHET et Joseph PETIT.

La densité du courant, de même que la fréquence, exerce une action tout à fait particulière dans l'électrolyse par courant alternatif et il serait risqué de déterminer, *a priori*, et par analogie, l'allure d'une réaction.

— Sur la loi fondamentale des phénomènes de l'osmose. Note de M. E. ARIÈS.

Cette note a pour but de démontrer d'une façon simple la loi fondamentale de la théorie de l'osmose, loi que l'on peut énoncer comme il suit : Quand une dissolution soumise à une température T et à une pression p, est en équilibre par osmose, avec le dissolvant pur, soumis à la même température et à une autre pression p_2, le potentiel du dissolvant pur est égal au potentiel du dissolvant dans la dissolution.

— Sur la constitution des sels dissous. Note de M. Albert COLSON.

L'emploi des rayons N a permis de constater la formation de composés complexes dans l'action progressive des alcalis sur les sulfates métalliques en dissolution. Les faits mis en évidence par l'expérience montrent que, par exemple, le sulfate de zinc à l'état dissous doit être représenté par la formule $HSO^4Zn — O — Zn — SO^4H$. Autrement dit : l'oxyde de zinc qui sature l'acide sulfurique dilué est $(ZnO)^2$ et non pas (ZnO). Cela explique les difficultés que l'on rencontre en analyse pour obtenir des précipités exempts d'un excès du sel analysé ou du réactif employé. Les précipitations en liqueur acide ou les lavages prolongés à l'eau bouillante n'ont pas d'autre but que celui de détruire les sels complexes issus de la constitution elle-même complexe des corps dissous.

— Sur quelques iodates de cuivre cristallisés. Note de MM. A. GRANGER et A. DE SCHULTEN.

Quand on fait agir l'iodate de potassium sur une solution étendue et chaude d'un sel de cuivre, et si la solution n'est que très faiblement acide, on obtient le sel $2\,CuO.\ I^2O^5.\ H^2O$. En liqueur plus acide, c'est $CuO.\ I^2O^5.\ H^2O$ qui prend naissance. Il suffit d'ajouter 1 centimètre cube d'acide sulfurique de densité 1,2 au lieu de deux gouttelettes pour voir se produire simultanément ces deux sels ; ainsi en faisant agir sur la solution cuivrique 3 litres de solution d'iodate de potassium à 10 grammes par litre, en présence de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique, on a obtenu un mélange de deux sels hydratés ne renfermant que très peu de sel basique. En distillant au bain-marie une solution saturée azotique d'iodate hydraté neutre, on a obtenu des cristaux du sel anhydre. La méthode employée par les auteurs leur a donné des cristaux parfaitement mesurables.

— L'acide lactique droit et l'acide lactique gauche ne se conduisent pas semblablement dans les réactions. Note de M. E. JUNGFLEISCH.

— Sur l'anilide orthophosphorique et ses homologues ; de la non-existence du composé

$$C^6H^5AzH.\ P \equiv (AzC^6H^5)^2.$$

Note de M. P. LEMOULT.

L'anilide o-phosphorique et ses homologues paraissent être les plus stables des nombreux dérivés que donnent les composés du phosphore avec les amines cycliques. Très résistantes à la saponification, ces substances fondent régulièrement, puis, si l'on chauffe un peu plus, elles se décomposent en produisant une amine et en laissant des corps très difficilement solubles dans l'alcool, sans doute de formule :

$$AzR = P \begin{matrix} {/\!\!/} O \\ \diagdown AzHR \end{matrix}$$

— Condensation des acétones acétyléniques avec les alcools et les phénols. Note de MM. Ch. MOUREU et M. BRACHIN.

1° Les alcools et les phénols, par l'intermédiaire de leurs dérivés sodés, peuvent être facilement condensés avec les acétones acétyléniques, grâce à la présence du groupement négatif CO à côté de la triple liaison ;

2° Les acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées ainsi produites sont des composés énoliques qui s'hydrolysent facilement par les acides étendus en donnant des dicétones-β.

— Action de l'éther sur l'aldéhyde benzylique en présence des amines primaires. Note de MM. L.-J. SIMON et CONDUCHÉ.

L'éther oxalacétique se condense avec les aldéhydes en présence de l'ammoniaque pour donner des dérivés de l'α-cétopyrrolidone. Lorsqu'on remplace l'ammoniaque par une amine primaire grasse ou par la benzylamine, on obtient un sel de l'amine considérée avec une substance acide qui ne diffère de la combinaison obtenue que parce que AzH est remplacé par AzR (R étant le radical alcoolique de l'amine R. AzH^2). Avec l'aniline, il se produit directement le dérivé de la cétopyrrolidone que l'on peut obtenir aussi à froid avec la benzylidène aniline. Le corps qui se forme dans ces conditions fond à 173°. Il a des propriétés acides. La paratoluidine se comporte comme l'aniline, le produit obtenu fond à 159°. L'orthotoluidine n'a pas paru se prêter à la réaction.

— Thermochimie et acidimétrie de l'acide monométhylarsénique. Note de MM. A. Astruc et E. Baud.

— Sur une cause fréquente d'erreurs dans les analyses centésimales de la houille. Note de MM. Just Alix et Isidore Bay.

Cette cause d'erreur provient du carbonate de chaux contenu dans les houilles qui se dissocie par la chaleur et l'acide carbonique qui en provient est recueilli dans les tubes à potasse et pesé comme celui qui est donné par la combustion du carbone.

— Sur quelques points de l'anatomie des Cirrhipèdes. Note de M O. Gruvel.

— Les plantes antiméridiennes. Note de M. Edouard de Janczewski.

— Etamines carpellisées de la Giroflée. Note de M. C. Gerber.

— Sur la loi de Bravais considérée comme loi d'observation. Note de M. G. Friedel.

— Sur une nouvelle théorie de l'ouralitisation. Note de MM. Duparc et Hornung.

L'ouralitisation, d'après cette nouvelle théorie, serait due à la présence d'un fluide de composition chimique déterminée ayant agi sur le pyroxène postérieurement à la formation de celui-ci, mais avant la consolidation définitive de la roche.

— Sur les terrasses des rivières karpathiques en Roumanie. Note de M. de Martonne.

— Recherches sur les poisons génitaux de différents animaux. Note de M. Gustave Loisel.

— Influence de la lactation sur la résistance de l'organisme aux agents morbifiques. Note de MM. Charrin et Vitry.

— Le lavage mécanique du sang. Note de M. Ch. Répin.

— Recherche de l'arsenic dans quelques produits alimentaires. Note de M. Bordas.

— Nouvelle contribution à l'épuration bactérienne des eaux de source et de rivière au moyen des sables fins non submergés. Note de M. P. Miquel et M. Mouchet.

— Sur la durée des séances dans le traitement de l'hypertension artérielle par la d'Arsonvalisation. Note de M. A. Moutier

— Sur un nouveau type de piézomètre. Note de M. Buchanan.

— La fosse de l'Hirondelle dans l'archipel des Açores. Note de M. Thoulet.

La fosse de l'Hirondelle est située entre St-Miguel et Terceira dans l'archipel. Cette fosse d'une superficie un peu supérieure à celle du lac Léman est un cratère adventif du cratère des Açores.

— M. Chapel adresse une note sur des « Perturbations météorologiques dues aux essaims cosmiques en 1904.

— M. A. Guillemare adresse une note ayant pour titre : « Rôle et importance du grain chlorophyllien dans la nature ».

— M. J. Coquillion adresse une note sur une « lampe électrique pour les mines avec indicateur de grisou. »

Séance du 25 juillet. — Sur une question fonctionnelle. Note de M. Emile Picard.

— Etude chimique et géologique de diverses sources du nord de Madagascar. Note de MM. Georges Lemoine et Paul Lemoine.

Il existe dans le nord de Madagascar une série de sources d'eaux thermales minéralisées qui présentent les caractères communs d'avoir une température fort élevée, 60° environ, une composition chimique assez analogue et un débit très faible. Elles se trouvent à peu près mais non exactement à la limite des terrains sédimentaires (grès du Lias) et des terrains métamorphiques, et jaillissent tantôt dans les uns tantôt dans les autres. Les analyses de ces eaux montrent quelles n'ont rien de remarquable sinon la grande prédominance de la soude qui provient des roches sodiques éruptives de tous ordres de cette région.

— Sur quelques faits relatifs à l'observation des variations d'éclat des sulfures phosphorescents sous l'action des rayons N ou actions analogues. Note de M. E. Bichat.

— M. le Ministre de l'Instruction publique fait savoir que le IIe Congrès international de botanique doit se réunir, à Nîmes, du 12 au 18 juin 1905.

— Sur une relation entre les minima et les maxima des taches solaires. Note de M. Alfred Angot.

— Sur les singularités de l'équation $y = A_0 + A_1y + A_2y^2 + A_3y^3$. Note de M. Pierre Bodroux.

— Sur l'absorption des gaz par le charbon de bois à basse température. Note de M. James Dewar.

L'emploi de basses températures combinées avec la propriété absorbante du charbon de bois fournit un procédé nouveau pour obtenir des vides d'une grande précision. L'hélium est le gaz qui est le plus faiblement absorbé à la température d'ébullition de l'air liquide, elle n'est qu'un dixième de celle des autres gaz

— Sur la nature des rayons N et N_1 et sur la radioactivité des corps qui émettent ces rayons. Note de M. Jean Becquerel.

Les sources de rayons N et N_1 émettent, comme les corps radioactifs, trois sortes de radiations : des radiations α, des radiations β et un rayonnement non déviable par le champ magnétique. Mais tandis que les rayons γ non déviables des substances radioactives ne se réfractent pas, la partie non déviable des rayons de Blondlot se réfracte dans un prisme d'aluminium en entraînant les rayons α et β. Suivant

la prédominance de l'action des rayons β ou de l'action des rayons α sur l'air phosphorescent, on obtient des rayons N ou des rayons N_1.

— Sur la réfraction des rayons N et N_1. Note de M. Jean Becquerel.

— De la contemplation à la chambre noire de surfaces faiblement éclairées par certaines lumières spéciales. Cas des objets de forme linéaire. Note de M. Leroux.

— Les phénomènes de viscosité magnétique dans les aciers doux industriels et leur influence sur les méthodes de mesure. Note de M. Raymond Jouaust.

— Exploration magnétique du goufre de Padirac. Note de M. Mathias.

Quand on passe de la surface du sol au fond du goufre, c'est-à-dire quand on descend de 100 mètres environ, les composantes horizontale et verticale s'accroissent environ de 1/1000 de leur valeur.

— Sur le tremblement de terre de 13 juillet 1904 dans les Pyrénées centrales. Note de M. E. Marchand.

— Sur la déperdition électrique dans l'air au sommet de la Tour Eiffel, pendant l'orage du 24 juillet. Note de M. A.-B. Chauveau.

— Sur la forme que prend l'iodure thalleux en dissolution. Note de M. Gernez.

L'iodure thalleux jaune, chauffé au delà de 168° se transforme en iodure rouge, au contact d'une parcelle d'iodure rouge, et inversement, l'iodure rouge refroidi au-dessous de cette température de 168° au conctact de l'iodure jaune éprouve la transformation inverse. L'iodure jaune est donc la forme d'équilibre stable à toutes les températures inférieures à 168°. Toutefois si l'on dissous l'iodure jaune aux températures où il représente la forme stable, ce sel sort de la dissolution en prenant la forme qui est hors d'équilibre, c'est-à-dire la forme rouge, comme cela a lieu avec l'iodure mercurique.

— Sur le plomb radioactif, le radio-tellure et le polonium. Note de M. A. Debierne.

Le plomb radio-actif, le radio-tellure que l'on a signalés dans la pechblende ne sont pas distincts du polonium, et il n'existe dans la pechblende qu'une seule substance radioactive précipitant par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide. On doit naturellement lui conserver le nom de *Polonium* qui a été primitivement donné par M. et Mme Curie.

— Action du zinc sur le tungstate de sodium. Note de M. L. A. Hallopeau.

L'action du zinc sur le tungstate neutre de sodium est à peu près nulle. Mais le résultat est tout-à-fait différent avec le paratungstate. Le zinc réduit une partie de l'anhydride tungstique du tungstate acide de sodium; cette première réaction donne le tungstate tungsto-sodique jaune d'or, et dans certains cas un peu de tungstène. L'oxyde de zinc et le tungstate neutre de sodium qui ont pris naissance réagissent ensuite l'un sur l'autre pour former le tungstate neutre de zinc.

— Sur le pyrophosphate acide d'argent. Note de M. J. Cavalier.

Hurtzig et Geuther ont préparé un pyrophosphate d'argent répondant à la formule $2\,(P^2O^7Ag^2H^2)\,PO^3H$. Mais les conditions très-défectueuses dans lesquelles ont opéré ces chimistes ne permettent pas de considérer leur procédé de préparation de ce sel comme un procédé rationnel et par conséquent le produit obtenu comme ayant une composition bien certaine. Pour préparer le pyrophosphate d'argent il suffit de dissoudre ce métal dans l'acide pyrophosphorique. On obtient ainsi le pyrophosphate acide qui est une poudre blanche cristalline que la chaleur transforme à 240° en métaphosphate. L'eau le décompose sans formation d'orthophosphate :

$$2\,P^2O^7Ag^2H^2 + H^2O = P^2O^7Ag^2 + P^2O^7H.$$

Le pyrophosphate acide d'argent fait la double décomposition avec les iodures alcooliques.

— Sur la composition des verts homologues du vert de Schweinfurt. Note de M. Georges Viard.

On peut obtenir avec les acides formique, propionique et butyrique des verts ayant la même composition que le vert de Schweinfurt. $A^2\,Cu + 3(AsO^2)^2\,Cu$ mais à la condition d'opérer en présence d'une liqueur suffisamment acide.

— Chaleur de formation des trisulfures d'antimoine. Note de MM. Guinchant et Chrétien.

— Sur le polissage et les phénomènes scientifiques connexes. Note de MM. Osmond et Cartaud.

— Sur l'acide vinyldiméthylacétique. Note de M. Blaise et Courtot.

L'acide vinyldiméthylacétique de M. Perkin n'existe pas, cet acide n'est autre que l'acide pyrotèrebique, en outre la lactone correspondante est l'isocaprolactone. Quant à l'acide vinyldiméthylacétique vrai, il est constitué par l'acide auquel M. Bouveault a donné le nom d'acide diméthylisocrotonique.

— Acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées. Action de l'hydroxylamine et de l'hydrazine. Note de MM. Moureu et Brachin.

Les acétones éthyléniques β-oxyalcoylées et β-oxyphénolées en réagissant sur l'hydroxylamine et sur l'hydrazine, fournissent directement non des oximes et des hydrazones comme dans le cas général, mais des isoxazols et des pyrazols.

— Action de l'éther oxalacétique sur les aldéhydes aromatiques en présence de la β-naphtylamine. Note de MM. Simon et Conduché.

Dans aucune circonstance on n'a rencontré dans l'action de l'éther oxalacétique sur l'aldéhyde benzylique et la β-naphtylamine ou sur la benzylidène β-naphtylamine, de dérivé de la cétopyrrolidone. Le produit principal de la réaction résulte de l'addition équimoléculaire de l'éther et de la combinaison benzylidénique. Ce produit traité par l'acide sulfurique concentré donne un produit coloré jaune ou rouge, ce rouge fondant à 146-147°. Soumis à l'action de l'acide chromique il perd 2 atomes d'hydrogène et donne un produit cristallisé fusible à 128° qui parait être l'acide phénylnaphtoquinoléine dicarbonique ($F = 215$-$220°$). Le produit coloré fournit sous l'influence de la potasse alcoolique une substance basique ($F = 189°$) qui est très probablement identique à la phénylnaphtoquinoléine rencontrée par Dœbner dans ses recherches sur les acides cinchoniniques. Les aldéhydes anisique et m-nitrobenzylique ont conduit à des produits d'addition entièrement analogues à celui qui résulte de l'intervention de l'aldéhyde benzylique. Le pipéronal, au contraire a donné un dérivé de la céto-pyrrolidone. Les

aldéhydes-phénols tels que l'aldéhyde salicylique et la vanilline ont donné jusqu'ici des résultats négatifs.

— Action des chlorures d'acides sur les bases tertiaires possédant un noyau aromatique. Note de M. V. Auger.

O. Hess a constaté qu'en faisant réagir le chlorure de benzoyle à 190° sur la diméthyline ou sur la diéthylaniline il se formait de la méthyl ou de l'éthylbenzoylaniline,avec départ d'un groupe aliphatique sous forme de chlorure. Cette réaction est-elle générale ? Or en chauffant à 200-250° environ, tous les chlorures d'acides avec les bases tertiaires du type Ar Az = Al_1 Al_2 et fournissent quantitativement un dérivé acylé d'aprés Ar : Az : Al_1 Al_2 + RCOCl = Ar. Az. Al_1. COR + Al_2 Cl. Al, représentant ici le radical possédant le plus faible poids moléculaire.

Il est fort probable que cette réaction est précédée de la formation d'un produit d'addition du type Ar : Az ≡ Al_1 Al_2 (COR) Cl mais cette substance intermédiaire n'a pu être isolée. Par cette méthode on a obtenu l'acétylbenzylaniline fusible à 58° et la valérylméthylaniline fusible à 22° et bouillant à 170° sous 50 millimètres.

— Sur la disposition générale du système nerveux chez la *Rissoa elata* var. : oblonga (Desmaret). Note de M. G. Quintaret.

— Siliques emboitées du *Lépidium Villarsii* G. G. Leur signification. Note de M. Gerber.

— Sur les inclusions intracellulaires du parenchyme charnu de certains fruits. Datte, Kaki, Jujube, Anone et Chalef. Note de M. Wladimir Tichomirow.

— Sur l'anatomie des tubercules de l'*Euphorbia Inting*. Note de MM. Marcel Dubardet et René Viguier.

— Contribution à l'étude de la Nielle des feuilles de tabac. Note de MM. Bouygues et Perreau.

— Recherches sur le mécanisme de la combustion respiratoire. Production d'acide citrique. Note de MM. P. Mazé et A. Perrier.

Il semble résulter de cette note que l'acide citrique prend naissance par un mécanisme de désassimilation provoqué par la pénurie d'azote et que la combustion respiratoire s'exerce sur la substance vivante elle-même ; le carbone et l'hydrogène ne sont pas brûlés à la façon du charbon dans le foyer d'une machine.

— Sur la loi de Bravais et sur l'hypothèse réticulaire. Note de M. G. Friedel.

— Sur le filon de barytine dite « la Chandelette » près Villefort. Note de M. Marcel Guédras.

— Sur l'évolution de la zone des dépressions subkarpatiques en Roumanie. Note de M. de Martonne.

— La sismicité, criterium de l'âge géologique d'une chaîne ou d'une région. Note de M. Montessus de Ballore.

— Sur la propriété que possèdent certaines portions du corps humain de projeter continuellement une émission pesante. Note de M. Julien Meyer.

— Nouvelles données sur le rôle du système nerveux dans la fonction du cœur. Note de MM. Jean Dogiel et K. Arkhanguelski.

La fonction du cœur dépend : 1° du nerf pneumogastrique ; 2° des nerfs du système sympathique ; 3° peut être aussi du centre vaso-moteur du cerveau ou de l'action de la moelle épinière ; 4° de la différente distribution de la quantité de sang et de la composition du sang :

— Substances toxiques extraites des œufs de tortue. Note de M. Gustave Loisel.

— Recherches sur le venin d'Abeille. Note de M. Phisalix.

Le venin d'abeilles contient trois principes actifs distincts :

1° Une substance phlogogène qui est détruite à 100° ;

2° Un poison convulsivant qui ne résiste pas à l'ébullition prolongée ;

3° Un poison stupéfiant qui n'est complètement détruit qu'à 150°.

— Sur les propriétés bactéricides des sucs helminthiques. Note de MM. Mandoul et Jammes.

— Sur la nature infectieuse de l'anémie du cheval. Note de MM. Vallée et Carré.

L'anémie pernicieuse du cheval est une maladie contagieuse, inoculable, due à un agent du groupe des microbes dits invisibles. Cette constatation autorise à penser que certaines formes d'anémie (anémie pernicieuse de l'homme, anémie du chien de meute) sont aussi de véritables maladies infectieuses.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 1er juin 1904

Demi-enlevage sur tannin. — M. Camille Favre adresse au comité la lettre suivante, dont l'insertion au procès-verbal est votée :

« Par ces lignes, je viens me permettre une petite observation au sujet du procès-verbal d'avril, concernant le pli cacheté de M. Charles Zundel et le mien, traitant tous deux de demi-enlevage sur tannage d'antimoine. Mon procédé s'applique non sur tannin, comme celui de M. Zundel, mais bien sur tannate d'antimoine, contrairement à l'avis que ce dernier auteur a émis dans le texte de son pli. Je ne pense pas qu'il y ait lieu de rechercher la cause de la différence de ces résultats, et le but de ma lettre est simplement de la signaler au comité. »

Rouges et bruns de paranitraniline. Pli Cam. Favre, du 11 février 1903. — M. Cam. Schœn a répété les expériences de M. Favre et demande l'impression du pli cacheté suivi de son rapport, dans lequel il déclare n'avoir trouvé aucune antériorité dans cette question. — Adopté.

Traité sur le noir d'aniline. — MM. Félix Binder et Henri Schmid présentent le rapport suivant :

Le comité de chimie nous a chargés d'examiner la 2e édition du *Traité sur le noir d'aniline*, publié par MM. Nœlting et Lehne. L'ouvrage en question que le *Moniteur Scientifique* n'a pas encore reçu quoi que s'étant autrefois particulièrement occupé du noir d'aniline, tient compte de toutes les innovations qui se sont produites depuis l'apparition de la 1re édition. Mis à jour avec une exactitude scrupuleuse, il constitue actuellement un *vade-mecum* des plus utiles pour les chimistes qui s'occupent du noir d'aniline.

Revision du programme des prix. — Les modifications suivantes sont faites au programme des prix :

Prix 28, nouvel énoncé. — Médaille d'honneur pour une réserve sous couleurs vapeur ou pour une couleur enlevage spécialement applicable à la laine ou à la soie, se détachant par simple lavage, et ménageant le blanc d'une façon complète et durable sans adjonction d'un blanc plastique destiné à masquer la coloration jaunâtre que prend la laine sous l'influence des produits de décomposition du colorant.

Prix 35. — Médaille d'argent pour la synthèse d'un produit jouissant des propriétés essentielles de la gomme du Sénégal.

Prix 36. — Après « l'albumine sèche des œufs », ajouter : « ou du sang ».

Prix 40. — Mettre la dernière phrase en italiques.

Prix 56. — Intercaler après : « gravure à l'eau forte » : « héliogravure ».

Les autres numéros sont maintenus.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 13 mai 1904.

Pli cacheté. — Le pli n° 378 déposé par M. A. Schlumberger et ouvert à la dernière séance générale, est lu par M. le Président, il traite d'un noir d'aniline et fait suite à un pli antérieur qui avait été soumis à l'examen de M. O. Piequet. Le Comité décide par conséquent que M. Piequet veuille bien aussi se charger de l'examen du pli n° 378.

Fil textile de pâte de bois. — M. Justin Mueller parle des progrès faits dans cette nouvelle branche d'industrie et soumet au Comité des tissus imprimés, composés de chaîne coton et de trame en fil de pâte de bois. Il rappelle que notre collègue, M. A. Dubosc, entretenait le Comité, il y a environ trois ans, de ce genre de fils qui, à cette époque, commençait à s'introduire dans l'industrie. Au début, ces fils étaient produits par leur inventeur, M. Claviez, en coupant du papier de pâte de bois en lamelles très minces qui passaient ensuite sur une machine spéciale pour leur donner une torsion. Ce procédé avait différents points faibles, entre autres, le découpage du papier en lamelles suffisamment minces et longues ne se faisait pas aisément.

Depuis un an environ, ce procédé a été modifié par MM. Kellner, Turk et d'autre part Kron. Au lieu de faire passer la pâte de bois sur une toile métallique plane et d'en former préalablement du papier, on fait passer la pâte de bois sur une toile métallique cannelée en formant ainsi immédiatement des lamelles (rubans très minces), qui, de la toile cannelée, vont directement sur la machine à donner la torsion pour être transformées en fils. De cette façon, on obtient, pratiquement, des fils très réguliers et de n'importe quelle longueur. Au lieu d'une toile horizontale, on emploie aussi des cylindres métalliques contenant des bandes perforées, la pâte de bois n'adhère, par évacuation d'une partie de l'eau, qu'aux lignes perforées des cylindres en formant des lamelles qui sont entraînées par un feutre sans fin et suivent ensuite les opérations indiquées.

Aux fils de fibres de bois manufacturés d'après le premier procédé on avait donné le nom de « xyloline », à ceux obtenus d'après le deuxième procédé décrit on a donné celui de « silvaline ». Un troisième nom « Licella » a été déposé en Allemagne il y a quelques mois pour ce même genre de fil.

Les fils de pâte de bois peuvent être obtenus en différents numéros, mais on fait plutôt des gros numéros que des fins. Leur résistance dynamométrique à l'état sec, en prenant en moyenne celle des fils de jute égale à 100, celle des fils de coton égale à 135 est égale à 55. Ceci ne peut pas être pris à la lettre, car la résistance des fils de pâte de bois dépend énormément de la matière employée à faire la pâte, une matière courte donnera un fil d'une résistance de seulement 35 à 40 comparativement au jute pris égale à 100. On est arrivé à y remédier en ajoutant à la matière courte, de la pâte de chiffons et des déchets de filature.

L'emploi des fils de pâte de bois, qui à l'état sec ont une résistance passable, sera toujours limité parce qu'à l'état humide ces fils n'ont plus aucune résistance. On a cherché à remédier à cet état de chose en rendant les fils imperméables, mais on n'a pas encore trouvé de procédé répondant aux exigences et étant suffisamment économique, les essais dans cet ordre d'idées sont toujours poursuivis. Les applications principales des fils de pâte de bois sont le remplacement du jute pour des toiles devant servir d'emballage pour des sacs non susceptibles de prendre l'humidité, pour l'emballage des tissus, des draps où le jute, vu le duvet qu'il dépose, ne peut être employé, pour des tissus d'ameublements, de la tenture, etc. On fait rarement des tissus rien qu'avec ce genre de fils, ces derniers peuvent être employés comme chaîne ou comme trame, mais on s'en sert principalement comme trame. On peut aussi intercaler ou retordre ces fils avec d'autres, ainsi on a fait des essuie-mains en intercalant des fils de pâte de bois avec des fils de chanvre qui, paraît-il, donnent à l'usage des résultats très satisfaisants. Ces tissus mixtes peuvent très bien être lavés, teints et imprimés, le fil de pâte de bois reprend en séchant sa résistance primitive.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIIe — IIe PARTIE

Livraison 754 OCTOBRE Année 1904

DE LA DÉTERMINATION DES CORPS GRAS DANS LE LAIT

Par **M. G. Quesneville**

I

A-t-on jamais introduit par une émulsion plus ou moins parfaite des corps gras dans le lait pour en augmenter la richesse en beurre ?

Si l'on se reporte à l'ouvrage le plus récent (l'*Analyse des matières alimentaires*, par M. Ch. Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris, 1904, Ve Dunod, éditeur), on constate que cette fraude ne semble pas admise.

A l'article « Lait » rédigé par M. Ladan Bockairy on lit ce qui suit (p. 353).

« Le mouillage consiste à additionner le lait d'une certaine quantité d'eau, l'écrémage à enlever au lait sa matière grasse.

« On dit cependant que certains industriels commettraient une autre falsification qui consiste, après avoir écrémé le lait avec une écrémeuse centrifuge, à remplacer le beurre par une émulsion d'huile de graine. »

On voit que cette fraude n'est admise que sous forme très dubitative. En se reportant en outre au chapitre consacré aux « Falsifications du lait » écrit par M. Leys, on ne trouve nulle part indication d'un procédé quelconque soit pour séparer du lait la matière grasse étrangère au beurre, soit pour la caractériser en présence de celui-ci. Il en résulte bien que cette fraude n'a jamais été acceptée par le Laboratoire municipal, et que dans les analyses de la matière grasse du lait, on a toujours opéré comme si l'on était en présence d'un lait pur. Le dosage du beurre en poids (p. 374-375) alors que l'on opère sur 10 centimètres cubes de lait seulement le montre surabondamment.

Dans les hôpitaux de l'Assistance publique on emploie la méthode d'Adam ; et la faible proportion de lait, 10 centimètres cubes soumis au réactif d'Adam correspondant à 0,40 gr. environ de matière grasse, indique suffisamment que l'on n'a jamais voulu admettre que cette matière ne pût être du beurre pur. Car pour caractériser une graisse étrangère comme on le fait dans le cas des analyses de beurre il faudrait avoir au moins 20 grammes de substance préalablement extraite du lait examiné et se livrer ensuite à une analyse très délicate et impossible quand tous les jours l'on doit donner la proportion de matière grasse contenue dans 1 litre de lait.

On a donc eu jusqu'ici intérêt vis à vis du public et des administrations à ne pas soulever cette question, et à faire semblant de croire que la matière grasse extraite du lait était du beurre pur.

Cependant cette fraude est manifeste, et nous fut signalée par un collaborateur du *Moniteur Scientifique* qui pendant longtemps fut directeur d'une fabrique de beurre de coco. En personne, il a assisté dans une grande laiterie, qui fournit à Paris, à l'incorporation de beurre de coco au lait.

Le Beurre de coco désinfecté à la soude caustique et qui fond entre 26° et 28° était remué directement avec de la crème, puis le tout mêlé au lait sortant du pis de la vache avec addition d'un peu de bicarbonate de soude. On surveillait avec soin la température afin d'éviter le développement de l'odeur d'ananas. Ces laits ainsi enrichis en graisse étaient ensuite mélangés aux laits pasteurisés et le tout expédié sur Paris, où le Laboratoire municipal retrouvait avec satis-

faction les 40 [1] grammes de beurre qu'il avait arbitrairement fixés dans la composition des laits moyens.

Toutes les dénégations intéressées sont sans valeur aucune en présence de ce fait brutal qui s'est passé devant un de nos collaborateurs qui certainement n'a pas voulu aider de ses lumières cette importante laiterie dans ses manipulations.

Du reste en étudiant comparativement les caractères organoleptiques d'un lait pur et marchand, caractères que l'on ne décrit pas dans « l'Analyse des matières alimentaires » on peut être averti de la fraude.

Quelle que soit l'habileté du manipulateur, il n'arrivera jamais à émulsionner la matière grasse comme la nature émulsionne le beurre dans le lait. Il en résulte les caractères comparatifs suivants.

Un lait additionné d'une matière grasse est mousseux, très blanc si la matière grasse est du beurre de coco. Lorsque l'on plonge un agitateur, un aréomètre pour prendre la densité, la tige et la partie renflée retirées du liquide sont couvertes d'une foule de petits points, matières grasses qui adhèrent. Avec un lait pur la tige et le renflement restent *lisses*. Si dans deux verres à pied on verse du lait pur et du lait marchand soupçonné, et qu'on attende un certain temps, la surface du premier restera lisse, celle du second sera couverte précisément de pointillé qui adhère aux tiges que l'on retire du lait. Un lait pur pasteurisé laisse à sa surface un peu du pointillé, mais il n'y a aucune comparaison avec la quantité que l'on observe avec un lait marchand douteux. Un litre de lait soupçonné ayant subi l'ébullition et versé dans un vase cylindrique présentera après refroidissement une couronne de graisse contre les parois du vase. Ceci n'a pas lieu avec du lait pur. Tous ces caractères, nous les avons montrés au chimiste attaché à la Société nous fournissant le lait, lui indiquant que c'était pour nous une indication très nette d'une matière grasse étrangère au lait. Nous n'étions pas encore en présence d'un procédé facile et rapide nous permettant d'extraire cette matière grasse étrangère et de la lui donner comme preuve. Mais dès notre observation tous ces caractères ont disparu. Notre attention avait été d'autant plus facilement portée sur ce point, que nous les avions rencontrés sur le lait fraudé avec addition d'axonge que nous avions adressé [2] autrefois au Laboratoire municipal. Celui-ci ne s'en était pas aperçu, précisément parce qu'il n'en a jamais tenu compte, comme on le constate dans ce dernier ouvrage de l'analyse des matières alimentaires.

Avant d'arriver à la partie technique de notre procédé, il convient d'examiner pourquoi des Sociétés fermières considérables ont pu être amenées à introduire frauduleusement dans le lait une matière grasse étrangère au beurre, et de rechercher si la faute n'en doit pas rejaillir sur l'exagération du poids du beurre que l'on exige, depuis que le Laboratoire municipal a introduit son chiffre de 40 grammes, dans un lait que l'on ne paie que 20 à 22 centimes le litre, et sur les règlements draconiens des cahiers des charges à l'encontre du déficit du beurre dans le lait livré.

Lorsque l'on paie un lait aussi bon marché on ne peut espérer avoir que du lait de vaches flamandes ou hollandaises. Celles-ci en effet donnent seules un rendement suffisamment rémunérateur aux paysans qui vendent aux Sociétés fermières.

Par conséquent, avant d'inscrire dans les cahiers des charges des conditions que les fournisseurs ne peuvent remplir, on devrait commencer par rechercher la composition moyenne des laits pour l'hiver et l'été que le fournisseur peut livrer suivant les régions où il s'approvisionne.

Or, ayant voulu exiger que le lait moyen livré pour 20-22 centimes le litre eût la composition suivante :

Extrait	Beurre	Densité
130	38	1033

qui est la composition du lait moyen du Laboratoire Municipal atténué en beurre réduit de 40 grammes à 38 grammes, les fournisseurs écrivirent :

---

(1) Il ne faut pas oublier que ces 40 grammes de beurre correspondent à une matière grasse, *pure* et *anhydre*. Le beurre tel qu'on l'entend dans les fermes contient 14 % d'eau et 2 % de caséine, sucre de lait et sels. Il en résulte donc que les 40 grammes du Laboratoire municipal correspondent à 47,6 gr. de Beurre extrait du lait par barattage. Or E. Tisserand dit textuellement (*Guide des vaches laitières*, p. 93) :

« En moyenne, *vingt* à *trente litres* de lait donnent *quatre litres* de crème ou *un kilogramme* de beurre ». En évaluant à 1/25 de la masse la perte de beurre par barattage, il en résulterait que 20 à 30 litres de lait renfermeraient 1,04 kil. de beurre c'est-à-dire qu'il faudrait 1 litre à 1,5 litre de lait pour obtenir 52 grammes de beurre. On voit donc combien est exagéré le chiffre de 47,6 gr. correspondant aux 40 grammes du Laboratoire municipal pour le beurre extrait par l'éther.

En effet 1,25 litre, moyenne entre 1 litre et 1,50 litre donnant 52 grammes de beurre on obtient 41,6 gr. et non 47,6 gr. pour le beurre de 1 litre de lait moyen. Et les 41,6 à 16 % eau et sels, correspondent à 33,4 gr. de beurre pur et anhydre. On voit donc combien plus près de la vérité était Bouchardat qui avait fixé à 36,6 gr. le poids du beurre d'un litre de lait moyen.

(2) *Moniteur Scientifique*, août 1902, p. 503.

« Nous ne contestons pas qu'il soit possible de recueillir des laits ayant cette composition ; mais, comme ces laits ne se présentent dans la nature qu'exceptionnellement et par intermittence, il ne nous est pas possible d'accepter de pareilles conditions pour des fournitures importantes, d'autant plus que, quelque travail de sélection que nous puissions faire, nous ne pourrions jamais être assurés de remplir les conditions que vous demandez, cela étant absolument indépendant de notre volonté et d'une difficulté de recherches impossible à réaliser.

« Comme vous le voyez, nous ne discutons pas la formule de la composition que vous réclamez, mais nous voulons soumettre à votre appréciation les résultats des travaux d'analyses opérées par la plupart des pharmaciens des hôpitaux de l'Assistance publique, hôpitaux que nous fournissons en partie.

« Il résulte, en effet, des renseignements recueillis, qu'on peut établir, comme il suit, la formule moyenne de la composition de ces laits.

Densité	Extrait	Beurre
1031	122	38 gr. »

. . . .

On voit avec quelle énergie les fournisseurs réclamaient pour ne livrer qu'un lait à 122 grammes d'extrait. *Ils auraient dû ajouter pour le prix de* 20 *centimes le litre préalablement proposé*. Car leurs considérations sur l'impossibilité d'obtenir un lait moyen tel qu'on le demandait était une simple plaisanterie. En mélangeant du lait de vaches normandes au lait de vaches flamandes et hollandaises, ils auraient pu obtenir un excellent lait moyen *non falsifié*, répondant aux conditions primitives du cahier des charges.

Voici, en effet, la composition d'un lait de vache normande de l'Asile de Vaucluse :

Densité	Extrait à 95°	Cendres	Beurre
1034,7	138,9	7,3	43,1

Mais il est probable que pour le prix offert, ils ne pouvaient livrer que du lait de vaches hollandaises et flamandes qui sont très aqueux.

Arrivons maintenant à la partie qui nous intéresse spécialement.

D'après la lettre ci-dessus, la composition des laits qu'on livre aux hôpitaux de l'Assistance, répondrait à :

Densité	Extrait	Beurre
1031	122	38 gr.

Si le fait est exact, on peut dire que le lait bu dans les hôpitaux de l'Assistance publique est du lait de vaches flamandes et hollandaises, additionné de 4 à 5 grammes par litre, d'une matière grasse n'ayant aucun rapport avec le beurre.

En nous reportant au tableau IV publié dans le numéro d'Août 1902, p. 577, du *Moniteur Scientifique*, donnant le poids du beurre et de l'extrait contenus dans 1 litre de lait naturel en fonction de la densité, nous avions :

Densité	Extrait	Beurre
1031	121,3	34
1031	123,4	36

Il en résulte que pour la densité 1031 et le poids d'extrait 122, on ne peut avoir 38 grammes de beurre ; que si la matière grasse donne à l'analyse 38, et même 39 pour cette densité et ce poids d'extrait cela tient à ce que l'on a ajouté au lait une matière grasse étrangère.

Et alors on s'explique facilement ce fait que les fournisseurs protestant énergiquement contre le chiffre d'extrait demandé de 130 grammes, restaient indifférents pour les 38 grammes de beurre.

Ils protestaient pour le poids de l'extrait car ils ne pouvaient livrer que du lait de vaches flamandes et hollandaises au prix de 20 centimes le litre. Ils ne disaient rien pour le beurre, car il leur était loisible de corriger le déficit par addition d'une matière grasse impossible à déceler dans la faible proportion ajoutée, non pas dans le but d'un gain illicite, mais pour répondre aux exigences d'un cahier des charges rédigé par des personnes mal renseignées. Le lait de vaches flamandes et hollandaises ne peut donner que de 32 à 34 grammes de beurre par litre. Comment admettre, en effet, que lorsque l'on passera d'un lait de vache normande : de 138,9 gr. d'extrait à 122 grammes pour une vache hollandaise, c'est-à-dire que pour un déficit de 16,9 gr. d'extrait il n'y aurait qu'un déficit 43,1 gr. — 38 gr. = 5,1 gr. pour le beurre.

Donc lorsque les fournisseurs déclaraient que pour le prix payé ils ne pouvaient fournir qu'un lait à 122 grammes d'extrait, ils indiquaient implicitement qu'ils ne pouvaient fournir que du lait de vaches hollandaises et flamandes ; par suite on ne devait exiger que des laits à 34 grammes de beurre au maximum, et en faisant cela on ne les incitait pas à la fraude. Remarquons qu'autre-

fois dans les hôpitaux de l'Assistance publique, le poids du beurre exigé était de 36 grammes par litre de lait *ordinaire*. Il y avait un autre lait riche en beurre pour les phtisiques. A cette époque, en effet, Bouchardat avait fixé ainsi la composition du lait moyen :

Densité	Extrait à 100°	Beurre
1033,6	133,3	36,59

Depuis, l'introduction du lait des vaches flamandes et hollandaises dans la consommation a fait tomber le poids de l'extrait, mais on ne saurait comprendre que le poids du beurre eût été en augmentant et ait pu atteindre 38 grammes, alors que l'extrait devait tomber à 122 grammes, comme l'indiquaient les fournisseurs, pour qu'ils puissent s'y retrouver.

Ils réclamaient contre l'extrait parce qu'aucune fraude n'était possible pour relever dans le lait de vaches flamandes ou hollandaises ce poids sans qu'elle fût décélée. S'ils ne disaient rien pour le beurre c'est qu'il leur était possible d'ajouter en proportion convenable une matière grasse étrangère, sans que les procédés actuels puissent rien révéler. Ce sont encore les règlements draconiens des cahiers des charges qui devaient amener les fournisseurs à frauder les laits quant à la matière grasse.

Voici ce qu'on trouve dans ces cahiers des charges :

« Une retenue absolue de deux centimes par litre et par chaque gramme au-dessous de trente-huit, sera faite sur les laits qui ne renfermeront pas trente-huit grammes de beurre par litre. Dans ce dernier cas aucune compensation ne sera admise ».

Comme il leur était de la plus grande facilité d'ajouter à un lait renfermant 34 grammes de beurre de vache, 4 à 5 grammes de beurre de coco sans que les analyses puissent rien décéler;

Comme cette fraude était niée par le Laboratoire municipal, qui en présence du nombre considérable de ses analyses, ne pouvait songer à la rechercher pour arriver à ne pouvoir se prononcer et par suite préférait la déclarer imaginaire;

Comme d'un autre côté une retenue « sans compensation » de 8 centimes leur aurait été faite s'ils avaient livré pur leur lait de vaches flamandes et hollandaises, mais ne renfermant que 34 grammes de beurre, alors il n'y avait pas d'hésitation possible.

Nous avons dit que les analyses chimiques étaient impuissantes à déceler la fraude quand elle restait dans certaines limites.

Voici l'analyse complète d'un lait, faite par le Laboratoire municipal à notre demande le 11 janvier 1903.

Extrait à 95°	127	Lait caillé
Cendres	7,5	
Beurre	39,3	
Lactine	38,5	
Caséine	41,8	

« 20 grammes de matière grasse ont été extraits de ce lait et l'analyse a donné :

Indice Reichert	33,6
Indice de saponification	228,9
Indice d'iode	27,3
Déviation au réfractomètre (F. Jean)	— 36°

« Il résulte de l'analyse détaillée de la matière grasse extraite de ce lait, que l'on se trouve en présence d'un beurre présentant une composition normale ».

Comme le lait était caillé, et ce fait se rencontre souvent au Laboratoire municipal, les chimistes n'auront certainement pas songé à employer notre procédé pour refluidifier avec la liqueur ammoniacosodée le lait et en séparer, après l'avoir chauffé à 40°, la crème, qui débarrassée du lactosérum et dissoute comme nous le verrons dans une faible proportion de liqueur d'Adam (200 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes de crème), donne en un quart d'heure la solution éthérée qu'il suffit d'évaporer pour avoir suffisamment de matière grasse. On voit dans ces conditions la manipulation extrêmement pénible à laquelle il a fallu se livrer si l'on a opéré pour cette extraction comme on le fait dans les analyses de lait, alors qu'on opère sur 10 centimètres cubes (séparation du coagulum acidulé sur un filtre, dessication, épuisement à chaud à l'éther).

On comprenait que l'on ne pût songer à extraire ainsi la matière grasse du nombre considérable d'échantillons de lait à analyser journellement pour vérifier s'il y avait fraude sur le beurre du lait.

Mais même lorsqu'on se résoudra à cette manipulation nous disons qu'on ne peut conclure, si l'addition de la matière grasse a été introduite en proportion convenable.

La composition du beurre de vache est en effet variable suivant les régions ; les proportions relatives d'oléine et de margarine sont telles que l'on a les nombres suivants :

	Beurre de vache
Indice d'iode	26 à 35
Indice de saponification	219 à 233
Indice de Reichert	26 à 32
Acides solubles Planchon	7,3 à 8,35
Déviation à l'oléoréfractomètre	— 25 à — 34

Si l'on rapproche ces nombres de ceux qui conviennent au beurre de coco

	Beurre de coco	
Indice d'iode	8,8 à 9	
Indice de saponification	270 à 225	pouvant tomber à 245
Indice de Reichert	1 à 7,4	suivant le traitement
Acides solubles Planchon	5,5	
Déviation à l'oléoréfractomètre	— 54	

et qu'on suppose l'addition de 5 grammes de beurre de coco à 34 grammes de beurre de vache hollandaise, on verra que les caractéristiques du beurre seront modifiées de la façon suivante :

Déviation a l'oléoréfractomètre

	Déviation
5 grammes de beurre de coco	— 2°,7
34 » de beurre de vache	— 8°,5 à — 11°,56

Donc

39 grammes de beurre falsifié (analyse du lait envoyé)	— 10°,20 à — 14°,26

Par suite pour 100 parties de ce beurre falsifié on aurait pour la déviation à l'olérofractomètre

de — 28°,7 à — 36°,6.

Et comme l'analyse a donné — 36°, nous pouvons conclure à l'encontre du Laboratoire municipal, si l'on admet que — 34° est un maximum pour le lait de vache pur, que l'excès à l'oléoréfractomètre indique l'addition de 5 grammes de beurre de coco, dont la déviation supérieure à celle du beurre de vache en augmente les chiffres caractéristiques.

Continuons :

Indice d'iode

5 grammes de beurre de coco	0,445
34 » de beurre de vache	8,84 à 11,9

d'où

39 grammes de beurre falsifié	9,285 à 12,345

Par suite pour 100 parties de ce beurre falsifié l'indice d'iode serait compris entre

24 et 31,6.

L'analyse ayant donné 27,3, on voit que cet abaissement du maximum 35 du beurre de vache, rentre encore dans l'addition de beurre de coco qui diminue l'indice d'iode alors qu'il augmente la déviation au réfractomètre. Le Laboratoire municipal ne voit pas une fraude parce que 27,3 est compris entre 26 et 35 ; mais en admettant 30 pour l'indice du beurre pur on aurait :

5 grammes de beurre de coco	0,445
34 » de beurre de vache	10,20

Par suite 10,645 pour ces 39 grammes de beurre mélangé, ferait pour 100 le chiffre 27,2, trouvé par l'analyse. Et il est plus logique d'admettre une fraude du beurre de coco que le chiffre trouvé pour la déviation au réfractomètre était trop élevé et se retrouvait en admettant une addition de 5 grammes de beurre de coco à un beurre dont la déviation au réfractomètre était de — 34.

Indice de saponification

L'analyse a donné 228,9. Or en prenant un beurre de coco à indice 270 et un beurre de vache à indice 224, on aurait

5 grammes de beurre de coco	13,5
34 » de beurre de vache	76,16

Soit un indice de saponification 89,66 pour cette proportion de beurre dans les 39 grammes et de

229,7 pour 100.

Or l'analyse a donné 228,9.

INDICE DE REICHERT

L'analyse a donné 33,6 alors que la valeur maximum pour le beurre de vache est 32. Le beurre de coco ayant un indice qui varie de 1 à 7,4. On ne peut donc expliquer, si l'analyse est bien exacte, par l'addition de beurre de coco cette élévation de l'indice de Reichert. Mais à plus forte raison on ne peut admettre d'après cet indice la pureté du beurre à moins de supposer que l'on puisse rencontrer des beurres purs dont l'indice de Reichert puisse dépasser le chiffre 32.

En réalité, en admettant que le beurre pur dans notre échantillon de lait avait les caractéristiques suivantes :

			Beurre de vache
	Indice d'iode	30	de 26 à 35
(A)	Indice de saponification	224	de 219 à 233
	Déviation à l'oléoréfractomètre	— 34	de — 25 à — 34

et admettant que la matière extraite (39,3 gr.) se trouvât dans le rapport

5 grammes beurre de coco : 34 grammes beurre de vache (A)

nous calculons pour ce mélange

	Calculé	Trouvé
Indice d'iode	27,2	27,3
Indice de saponification	229,7	228,9
Déviation à l'oléoréfractomètre	— 36,5	— 36,0

Le Laboratoire municipal concluait que la matière grasse extraite du lait prouvait grâce aux chiffres trouvés « que l'on était en présence d'un beurre présentant une composition normale ». Nous croyons qu'il n'est pas permis de se prononcer, puisque nous retrouvons les chiffres de l'analyse en prenant un beurre (A) et le mélangeant à du beurre de coco dans le rapport de 34 à 5. Par conséquent pour avoir la certitude, étant donné les variations des caractéristiques du beurre de vache, il faut commencer par *séparer toute la matière grasse étrangère au beurre*, ajoutée au lait ; alors seulement on pourra déterminer les caractéristiques du beurre restant, en présence duquel on se trouve, et cela fait, si les caractéristiques de toute la matière grasse diffèrent de celles du beurre on pourra conclure avec certitude à une fraude.

Actuellement il est impossible de déclarer comme l'a fait le Laboratoire municipal que l'on était en présence d'un lait non additionné d'une matière grasse étrangère au beurre. Tout se ramène donc à séparer en nature la matière grasse ajoutée, ce qu'on n'avait jamais songé à faire jusqu'ici.

II

L'idée théorique qui nous a guidé pour enlever la matière grasse frauduleusement introduite dans un lait sans toucher au beurre est celle-ci.

Les auteurs, pour expliquer la manière dont le beurre se trouvait dans le lait, avaient fait deux hypothèses. Les uns admettaient que le beurre était émulsionné, c'est la théorie chimique, c'est-à-dire hydraté et grâce à cette hydratation ayant entraîné avec elle le sucre de lait, la caséine et les sels qui s'en séparent quand on le fait fondre ; les autres, surtout les physiologistes supposaient que chaque molécule de beurre était entourée d'une enveloppe de matière albuminoïde, que l'on était en présence d'une sorte de cellule dont le noyau était le beurre. Nous nous sommes rangé à cette dernière manière de voir surtout après avoir constaté l'énergie avec laquelle il fallait baratter la crème dans de l'acide chlorhydrique en excès pour en séparer la matière grasse [1]. S'il n'y avait eu que cette simple émulsion l'addition de l'acide chlorhydrique en excès sur la crème dissolvant la caséine aurait dû mettre de suite en liberté la matière grasse, par simple différence de densité.

Si la théorie cellulaire est exacte, comme les fraudeurs malgré leur habileté seront impuissants à faire une cellule graisseuse, qu'ils pourront tout au plus émulsionner un corps gras, il sera facile de séparer la matière grasse étrangère du beurre emprisonné dans l'enveloppe albumineuse. Il suffira d'avoir un solvant des graisses qui n'ait aucune action sur la matière albuminoïde et qu'on pourra séparer de la graisse par simple volatilisation. La benzine qui bout à 81° remplira supérieurement ce rôle.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, n° d'Août 1902, p. 570.

Si l'on prend la crème séparée du lactosérum par notre procédé à 40° d'un litre de lait pur préalablement additionné de liqueur ammoniacosodée, et qu'on agite cette crème (80 centimètres cubes à 110 centimètres cubes) avec 100 centimètres cubes de benzine purifiée par cristallisation, au bout d'un quart d'heure on retirera par décantation 80 à 50 centimètres cubes de benzine bien claire suivant qu'il y aura eu simple mélange répété ou agitation vigoureuse. La proportion de matière grasse dissoute par les 100 centimètres cubes de benzine variera de *vingt centigrammes* à *cinquante centigrammes* et au plus *un gramme* pour un litre de lait renfermant de *quarante* à *quarante-cinq grammes* de beurre.

Si l'on prend de même la crème provenant d'un litre de lait partiellement écrémé et dans lequel 15 grammes de beurre ont été remplacés par 15 grammes d'axonge, qu'on traite cette crème comme précédemment par 150 centimètres cubes de benzine, on en retirera de suite 110 centimètres cubes qui, par simple évaporation à l'étuve à 90-95°, abandonneront 9 grammes de matière grasse, c'est-à-dire que la totalité de la benzine peut être considérée comme ayant dissous 13 grammes de matière grasse étrangère au beurre sur 15 grammes incorporés.

Donc nous sommes maintenant en présence d'un procédé facile et expéditif nous permettant d'affirmer si oui ou non le lait examiné était du lait écrémé dont la totalité ou une partie du beurre avait été remplacée par un corps gras.

Il était vraiment humiliant de procéder continuellement, sans se lasser jamais, au dosage d'un des éléments les plus importants du lait et de donner des analyses qui faisaient la joie des fraudeurs puisqu'on représentait comme *beurre* la totalité des corps gras dont jamais l'on ne déterminait de parti pris la nature.

Lorsque maintenant on aura préalablement séparé la crème du lactosérum et traité celle-ci par la benzine, que la quantité de matière grasse dissoute sera insignifiante, alors seulement on sera en droit en procédant par les méthodes actuelles au dosage de la matière grasse, d'affirmer que celle-ci est du *beurre*.

Nous allons entrer dans le détail des recherches qui nous ont conduit à cette solution.

Nous montrerons plus loin que le lait qui a subi l'ébullition, a été passé sur une passoire à mailles fines pour le débarrasser de l'albumine coagulée, refroidi puis additionnée de liqueur ammoniacosodée, puis chauffé à 40°, peut être débarrassé de toute la crème comme le lait qui n'a pas subi l'ébullition.

Ceci montre la supériorité de notre procédé sur celui de Chevalier, en usage encore au Laboratoire municipal (*Analyse des matières alimentaires*, p. 358), quoique n'indiquant aucune crème séparée quand le lait a subi l'ébullition, et ne donnant que des indications fausses à cause des coagulations possibles quand le lait n'a pas subi l'ébullition. En outre le Laboratoire municipal paraît oublier qu'à l'époque où Chevalier a donné son crémomètre, le lait ne subissait pas la pasteurisation comme aujourd'hui.

Enfin pour montrer le peu de valeur de ses indications, il suffit de faire remarquer que deux crémomètres venus de la maison de verrerie qui fournit le Laboratoire municipal, l'un avait un diamètre de 33,5 mm. et l'autre de 37,0 mm. ! Chez un autre verrier le diamètre était de 41,0 mm. Ceci indique assez ce que valent aujourd'hui, quand on peut les donner, les indications du crémomètre Chevalier, prises comme il y a 60 ans.

Quoi qu'il en soit, pour en revenir à notre sujet, en séparant le lactosérum de la crème du lait bouilli, et traitant cette crème comme précédemment par la benzine, celle-ci n'a dans ces conditions dissous que *un* gramme du beurre sur 37 grammes, de la crème fournie par un litre de lait.

Ce résultat très important nous montrait que par une simple ébullition le lait ne perdait pas ses caractères organoleptiques (séparation du beurre, etc...) et restait un aliment parfait.

On avait en outre une première méthode pour séparer de visu une partie de la matière grasse ajoutée au lait. Dans deux éprouvettes bien cylindriques nous avons introduit la crème séparée par notre procédé de deux laits, l'un pur provenant de la ferme de Vaucluse et l'autre douteux d'un établissement qu'il est inutile de désigner. Ces deux éprouvettes ont été mises pendant 18 heures dans une étuve de d'Arsonval réglée à 50° :

Lait témoin de Vaucluse (éprouvette 38 millimètres)

Crème. . . . . 250 centimètres cubes Etuve. . . . . 50°

Au bout de 18 heures on observe à la surface caséifiée quelques goutelettes de beurre. On laisse refroidir, puis on ajoute à la partie supérieure avec précaution de l'éther. On bouche et on attend 24 heures. On constate un gonflement, sur une hauteur de 5 divisions, de la matière albuminoïde directement en contact avec l'éther ; on enlève la majeure partie de celui-ci avec une pipette, on rajoute de l'éther avec précaution, et l'enlève de nouveau. Par évaporation on obtient eau, albumine et corps gras, qu'on reprend par la liqueur d'Adam, qui sépare le beurre seul ; on a ainsi obtenu :

0,20 gr. de beurre

Lait douteux (éprouvette 39 millimètres)

Crème. . . . . 250 centimètres cubes Etuve. . . . . 50°

Au bout de 18 heures on observe *une couche de matière grasse* assez considérable pour qu'on ait pu en enlever la majeure partie avec une spatule.

Le traitement à l'éther n'a pas été effectué, la partie fluide de la crème ayant été mise à nu par mégarde dans cette opération.

Quant à la matière grasse directement enlevée, elle a été reprise par la liqueur d'Adam, d'où on a séparé :

1,9 gramme de matière grasse

et l'éther en aurait encore enlevé probablement autant.

Pour vérifier si toute la matière grasse étrangère se séparait dans ce procédé on a pris :

70 centimètres cubes crème provenant d'un lait pur
10 grammes beurre de coco fondu

le tout a été bien agité ensemble dans une ampoule, chauffé pendant quelques minutes au bain-marie à 65°, puis versé avec précaution dans une éprouvette de manière qu'il n'y eut pas de crème contre les parois au-dessus de la couche de crème versée dans l'éprouvette.

Au bout de 24 heures à l'étuve, on a laissé refroidir et l'on a ajouté de l'éther avec précaution ; on avait 3 couches :

La crème arrivait à la division	75
La matière grasse »	86
L'éther »	100

on a bien bouché et au bout de 24 heures de contact, il n'y avait plus que deux couches la matière grasse ayant diffusé dans l'éther. On a enlevé la majeure partie de l'éther avec une pipette, rajouté de l'éther, enlevé de même, puis relavé et l'on a eu :

Capsule + beurre de coco	64,720
Capsule	60,235
Matière bien blanche	4,485

la couche de graisse avait formé une matière bien blanche protectrice sur la matière albuminoïde et le traitement à la liqueur d'Adam, avait été inutile. On voit que l'on n'obtient ainsi que la moitié environ du poids du beurre de coco, ajouté.

Le fait a été plusieurs fois vérifié.

En résumé, par ce procédé on peut s'assurer de visu de la présence d'une matière grasse ajoutée au lait.

Du reste, depuis longtemps, nous avions constaté dans les pots d'un litre dans lesquels on verse le lait bouillant, la présence d'une couronne de matière grasse contre les parois des vases quand le lait refroidi s'est contracté.

On n'observe jamais ce fait avec les laits purs, et nous ne l'avons plus observé depuis que le fournisseur a été averti.

La présence d'une matière grasse étrangère ajoutée au lait ne fait donc aucun doute, et elle doit toujours être recherchée et les experts *devront être astreints* à se prononcer à ce sujet, car l'absence de toute matière grasse étrangère au beurre sera le meilleur certificat que l'on pourra donner aux fournisseurs en faveur du lait livré, le mouillage n'étant pas de leur ressort.

Dans le procédé ci-dessus, pour éviter la caséification de la crème au contact de l'air, on pourra ajouter une couche de vaseline liquide. La solubilité de la matière grasse dans la vaseline, permettra de constater que le volume de vaseline est supérieur avant et qu'après un séjour de 24 heures dans l'étuve quand la crème provient d'un lait douteux.

Tous ces faits n'ont plus qu'un intérêt rétrospectif depuis que nous avons introduit la benzine dans le traitement de la crème pour en extraire la matière grasse étrangère.

La crème des laits bouillis ou non bouillis préparée par notre procédé se séparant de *bas en haut* (1), entraîne toutes les matières grasses, agissant comme l'albumine coagulée dans la clarification des sirops.

Les nombreux dosages de lactosérum ont montré pour les laits moyens après 24 heures et tous les laits après 48 heures qu'il n'y avait plus que des traces de matière grasse : 0,50 gr. par litre, dont on tiendra compte. C'est donc à la crème qu'il faut s'adresser pour rechercher les matières grasses ajoutées au lait. Sans parler de ce fait que l'on se débarrasse ainsi de presque toute la

(1) Dans la vieille méthode de Quevenne, la seule employée au Laboratoire municipal, quoique ne donnant que des indications fausses, la crème se *forme* de *haut* en *bas*, donc ne peut rien entrainer, même dans les laits non bouillis.

caséine, le sucre de lait, les sels et l'eau qui forment des impedimenta pour la recherche du beurre. C'est ainsi, comme nous le verrons pour le dosage des corps gras par la liqueur d'Adam, que nous pouvons employer 200 centimètres cubes seulement de cette liqueur en nous adressant à la crème d'un litre de lait lorsqu'il nous faudrait 3,2 litres de réactif si nous opérions sur le lait lui-même. Et en même temps nous avons un procédé expéditif qui s'ajoute à celui par l'acide chlorydrique que nous avons déjà employé [1], nous donnant par simple évaporation de l'éther, toute la matière grasse et en quantité suffisante pour en déterminer les indices et les caractéristiques, en cas de contestation.

Emploi de la benzine pour l'extraction des matières grasses étrangères au beurre de la crème

Lorsque dans une éprouvette dans laquelle se trouve de la crème séparée du lactosérum par notre procédé, on ajoute de la benzine (parties égales par exemple), que l'on mélange en retournant plusieurs fois la benzine et la crème, celle-ci se divise en une infinité de globules qui se réunissent au fond de l'éprouvette ; bientôt la crème reprend un aspect uniforme en même temps que la benzine se sépare de celle-ci et surnage.

Par simple décantation dans une première éprouvette, sans s'inquiéter de quelques grumeaux qui l'accompagnent on retire la presque totalité de la benzine qui s'est séparée.

Les grumeaux vont au fond de l'éprouvette, ou se collent contre les parois. La benzine devient rapidement claire et on peut en mesurer dans une autre éprouvette graduée un volume déterminé.

Celle-ci évaporée à l'étuve à 90°-95° donnera la matière grasse dissoute, d'où l'on conclut celle qui aurait été dissoute par la totalité de la benzine ajoutée si elle avait été entièrement séparée de la crème. On constate ainsi tout d'abord que si la crème provient d'un lait pur la quantité de matière grasse dissoute est insignifiante, donc on a un procédé pour évaluer les corps gras frauduleusement ajoutés au lait. Voici des nombres :

Pris . . . { 70 centimètres cubes crème d'un lait pur, ferme de Vaucluse
100 » » benzine cristallisée

On agite vigoureusement, on décante et l'agitation ayant été vigoureuse, on n'a pu retirer après 24 heures de contact que 40 centimètres cubes de benzine parfaitement claire et *incolore*. Mis à l'étuve on a eu

Capsule + beurre = tare
Capsule — beurre + 0,450 gr. = tare

ce qui correspond à 1,1 gr. de beurre dissous par les 100 centimètres cubes de benzine.

Pris { 70 centimètres cubes même crème } bien mélangé et agité vigoureusement à chaud
6,40 gr. beurre de coco fondu
150 centimètres cubes benzine cristallisée

Après agitation vigoureuse de la benzine avec cette crème on retire au bout d'un quart d'heure 60 centimètres cubes de benzine qui évaporée a donné :

Capsule + matière grasse = tare
Capsule — matière grasse + 4,03 gr. = tare

C'est-à-dire 6,04 gr. de matière grasse pour les 150 centimètres cubes de benzine. D'une façon général en agitant vigoureusement on ne retire que la moitié environ de la benzine, l'autre partie s'incorporant à la crème.

Lorsqu'on mélange simplement comme dans le procédé Adam, on retire la presque totalité de la benzine mais non la totalité de la matière grasse ajoutée.

On a pris du lait de l'asile de Sainte-Anne que l'on a fait bouillir, puis débarrassé à l'aide d'une passoire à mailles serrées, de la matière albuminoïde coagulée.

Pris 1 litre de ce lait additionné de 16 centimètres cubes de liqueur ammoniasodée et chauffé à 40° puis versé dans une ampoule de 1 litre. Au bout de 24 heures, le lactosérum a été soutiré. On ajoute alors 100 centimètres cubes de benzine à la crème et on mélange plusieurs fois sans agitation. On laisse l'ampoule inclinée pour favoriser la séparation de la benzine. Au bout d'un quart d'heure on a retiré 85 centimètres cubes de benzine parfaitement claire qui, évaporée, a donné :

Capsule + matière grasse = tare
Capsule — matière grasse + 0,922 gr. = tare

Donc les 100 centimètres cubes de benzine auraient dissous :

1,08 gr.

(1) *Moniteur Scientifique*, n° d'Août, 1902, p. 570.

Ainsi nous en concluons :

1° Qu'avec les laits bouillis nous opérons aussi facilement qu'avec les laits ordinaires, notre procédé séparant toute la crème ;

2° Que le lait de l'asile de Sainte-Anne ne renfermait pas de matière grasse étrangère au beurre.

Reprenons maintenant le lait additionné d'axonge comme celui que nous avions adressé [1] au Laboratoire municipal et qui fit quelque bruit, la presse politique s'en étant emparé.

Nous avions indiqué à cette époque que d'après ses propres analyses le Laboratoire municipal aurait dû être averti d'une fraude parce que ses nombres ne concordaient pas avec ceux que l'on rencontre dans un lait pur.

Le Laboratoire municipal obtenait avec le lait que nous lui avions adressé :

Densité	Extrait	Beurre
1 032,8	121,7	36,6

Or les tables construites avec des laits purs donnaient pour ces éléments :

1 033	121,7	29,0

Il y avait un excès de matière grasse pour la densité et l'extrait qui aurait dû éveiller l'attention, quand on admet que des constantes régissent les proportions relatives des éléments. Faute d'avoir tenu compte de ces observations le Laboratoire municipal s'est exposé à cette époque à la malignité publique, qui ne connait pas les difficultés des analyses.

Ayant constaté que les déterminations s'écartaient de celles que l'on a normalement, il lui aurait été facile, s'il avait tenu compte de ce fait, de reconnaître que la fraude portait sur la matière grasse en opérant comme nous allons le faire.

Nous avons d'abord fabriqué un lait de la manière suivante :

Pris lactosérum	400 centimètres cubes
Axonge	15 grammes

Chauffé ensemble à 60-70° dans une ampoule, bien agité, et ajouté au tout :

Lait de Sainte-Anne à 37 grammes de beurre . .	600 centimètres cubes

Nous avions ainsi 1 litre de lait de bonne apparence [2] renfermant :

Beurre	22 grammes
Axonge	15 »
	37 grammes

On a alors additionné ce lait de 10 centimètres cubes de liqueur ammoniaco-sodée correspondant aux 600 centimètres cubes de lait ordinaire ; puis chauffé à 40° et versé dans une ampoule. Au bout de 24 heures, on a soutiré le lactosérum et ajouté sur la crème 150 centimètres cubes de benzine. On agite sans exagération et au bout d'une demi-heure, on décante la benzine dans une première éprouvette, puis le liquide de celle-ci dans une seconde graduée dans laquelle on a mesuré 110 centimètres cubes de benzine bien claire. Celle-ci évaporée à l'étuve a donné :

Capsule + Axonge = tare
Capsule — Axonge + 9,204 gr. = tare.

Il en résulte que la matière grasse extraite par les 150 centimètres cubes de benzine aurait été de 12,8 gr. sur 15 grammes d'axonge ajoutée.

On se rappelle que l'agitation avait été relativement modérée et non vigoureuse comme précédemment.

La matière grasse ainsi recueillie était parfaitement blanche, avait toutes les apparences de l'axonge. Elle a été extraite de la crème, indépendamment du beurre.

On voit donc qu'en suivant cette méthode, surtout en tenant compte de l'anomalie que nous signalions entre les trois déterminations, densité, extrait, beurre, le Laboratoire municipal ne s'exposera plus à déclarer qu'un lait renfermait :

Beurre 36,6 gr. au lieu de	Beurre	27,75 gr.
	Axonge non fondu. . . .	10,00 »

Ainsi nous avons maintenant un procédé absolument rigoureux, nous permettant d'affirmer, *en la montrant*, qu'une matière grasse étrangère au beurre a été ajoutée au lait.

(1) *Moniteur Scientifique*, n° d'Août 1902, p. 563.

(2) Si ce lait avait dû être envoyé au Laboratoire municipal, on aurait préalablement chauffé au bain-marie le lactosérum et remué jusqu'à ce que l'odeur ammoniacale ait disparu.

III

Examen et modification du procédé d'Adam

Les nouvelles conditions dans lesquelles on se trouvera aujourd'hui placé, obligé d'affirmer avant tout si un lait est adultéré par une matière grasse étrangère, et celle-ci ne pouvant être recherchée que dans la crème, forceront les auteurs à abandonner les vieilles méthodes de dosage du lait. On est nécessairement conduit à ne plus considérer dans le lait que deux éléments : le lait complètement écrémé ou lactosérum d'un côté, la crème d'un autre côté.

Pour le mouillage, c'est au lactosérum seul qu'il conviendra de s'adresser, comme l'avait bien prévu et indiqué Bouchardat, mais sans succès à son époque, parce qu'on n'avait pas alors de procédé permettant d'écrémer complètement le lait, comme nous l'avons indiqué pour la première fois, en 1884. Pour le dosage de la matière grasse, c'est à la crème seule que l'on aura à s'adresser, puisque, par notre procédé, le lactosérum ne retiendra que 0,50 gr. de beurre, dont on tiendra compte. Et alors, en s'adressant à la crème seule, on pourra soit mettre directement la matière grasse en liberté par l'acide chlorhydrique, comme nous l'avons indiqué (1), soit continuer à employer la liqueur d'Adam, mais alors en quantité infiniment moins grande que dans le procédé actuel. Ce qu'il y a de ridicule dans la méthode actuelle, c'est que pour dissoudre 0,40 gr. de matière grasse on emploie 32 centimètres cubes de réactif contenant 16 centimètres cubes d'éther, c'est-à-dire une quantité suffisante pour dissoudre quinze fois plus de beurre. Par l'exagération du réactif employé à cause de la caséine que l'on doit dissoudre, le liquide aqueux qu'on soutire est saturé d'éther et d'alcool c'est-à-dire d'un solvant possible du beurre qu'on veut isoler du liquide inférieur. Il ne faut pas oublier, en effet, que dans le procédé Marchand, la correction que celui-ci introduisait pour la dissolution du beurre dans le liquide inférieur, éthéro-aqueux, était de 12,6 gr., c'est-à-dire du tiers du beurre mis en liberté. Donc, il était important de réduire au minimum la quantité d'éther à employer.

Et c'est précisément ce que nous faisons en nous adressant à la crème qui ne renferme plus qu'une proportion relativement faible de caséine et par suite nous permet de réduire considérablement la quantité de réactif employé.

Pour 100 centimètres cubes de crème, 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam sont suffisants alors que le litre de lait renfermant cette crème exigerait 3,2 litres de la même liqueur pour séparer le beurre par dissolution dans l'éther. Voici des chiffres qui donneront en même temps le mode opératoire.

Pris 1 litre de lait additionné de liqueur ammoniaco-sodée de densité égale à 1000, porté à 40°, au bain-marie dont la température est d'environ 60 à 70°, puis mis dans une ampoule de 1 litre et au bout de 24 heures on soutire le lactosérum, que l'on met de côté pour la détermination du mouillage, des sels, des antiseptiques. On ajoute alors 150 ou 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam. Avec 150 centimètres cubes la dissolution de la crème est plus lente qu'avec 200 centimètres cubes ; de plus, au bout de 24 heures, il se forme entre la partie aqueuse et éthérée une certaine quantité de matière albuminoïde visqueuse, montrant que le réactif a été employé en quantité insuffisante (2). On s'est donc arrêté à 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam pour 70 à 100 centimètres cubes de crème, quantité fournie par un litre de lait.

Comme dans le procédé Adam, on mélange sans agitation la crème et la liqueur Adam et, au bout de quelques minutes, toute la couche éthérée butyreuse jaune s'est séparée. Etant donné la quantité de matière grasse en présence, on attend 24 heures pour soutirer le liquide aqueux opalescent inférieur.

Au bout de 24 heures, il a pu se former un léger dépôt de matière caséeuse à la partie inférieure du liquide aqueux et un autre dépôt à la partie supérieure entre l'eau et l'éther. Le premier est entraîné de suite par l'écoulement du liquide. Quand on arrive à la couche de l'autre dépôt qui surnage, on continue l'écoulement dans une capsule sans craindre d'entraîner un peu de liquide éthéro-butyreux. On ajoute alors, dans la capsule, de l'éther qui coagule la matière albuminoïde et, après avoir bien mélangé avec un agitateur, on reverse dans l'ampoule l'éther chargé du beurre que la matière albuminoïde aurait pu entraîner.

Dans ce procédé, il n'y a jamais de dépôt contre les parois de l'ampoule. Aussi il est inutile de laver à l'eau, comme dans le procédé Adam. On recueille ensuite le liquide éthéro-butyreux, lave à l'éther les parois de l'ampoule, et l'évaporation donne la totalité de la matière grasse de 1 litre de lait.

Voici une analyse complète, quand on veut s'assurer qu'il n'y a pas de matière étrangère au beurre.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, n° d'Août 1902, p. 570.

(2) De plus, dans la couche éthérée, la majeure partie de la matière grasse cristallise au bout de 24 heures.

Dosage de la matière grasse totale

Pris 500 centimètres cubes de lait traité comme précédemment. Sur la crème restée dans une ampoule de 500 centimètres cubes, on a versé 100 centimètres cubes de liqueur d'Adam. Le liquide éthéro-butyreux a été versé dans une capsule de porcelaine tapissée de papier à filtre desséché (3,130 gr.) [1], on a obtenu ainsi

	Capsule + 3,130 gr. + mat. grasse + eau	=	81,320 gr.
Après 24 heures étuve	» » » — eau	=	81,220 »
	Capsule.	=	61,360 »

d'où 16,730 gr. matière grasse anhydre de 500 centimètres cubes avec correction de 0,250 gr. de matière grasse du lactosérum.

Dosage du beurre seul

Pris 1 litre du même lait traité comme précédemment. Sur la crème restée dans l'ampoule on ajoute 100 centimètres cubes de benzine.

On mélange plusieurs fois et on décante au bout d'un quart d'heure, en versant successivement dans les deux éprouvettes, 80 centimètres cubes d'un liquide parfaitement clair. Celui-ci versé dans une capsule mise à l'étuve 90-95°, a donné

Capsule + Matière grasse = tare
Capsure — Matière + 0,224 = tare.

Ainsi les 100 centimètres cubes de benzine n'auraient dissous que 0,255 gr. de matière grasse. On est donc assuré de la pureté du beurre.

Cela posé, dans l'ampoule qui renferme la crème et la benzine restante, on ajoute après s'en être servi pour laver les éprouvettes, 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam et l'on mélange comme dans le procédé Adam. La solution éthéro-butyreuse se sépare rapidement. Il n'y aurait donc qu'à recueillir comme précédemment. Mais pour vérifier en même temps si l'addition de benzine ne pouvait entraîner dans le liquide inférieur à la couche éthérée une certaine quantité de matière grasse, nous avons rajouté 80 centimètres cubes de benzine dans l'ampoule, si bien que celle-ci en renfermait 100 centimètres cubes avec 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam et la crème.

En premier lieu, la séparation en deux liquides clairs tous deux s'est faite comme précédemment. Au bout de 24 heures, après avoir soutiré le liquide inférieur, puis la solution éthéro-benzino-butyreuse préalablement séparée, versé dans une capsule tapissée de papier à filtre, on a eu

	Capsule + 3,130 gr. (papier) + beurre + eau	=	137,250 gr.
Etuve 24 heures	» + 3,130 » + beurre	=	135,714 »
	Poids capsule vide.	=	98,492 »

d'où.	34,092 gr.	matière grasse restante
si on ajoute	0,224 »	matière grasse extraite par benzine
	0,500 »	matière grasse du lactosérum
on a.	34,816 gr.	

Sans addition de benzine, on avait obtenu

$$33{,}460 + 0{,}500 = 33{,}960.$$

La différence est due sans doute à ce que la dessication a été incomplète dans le second cas. Ainsi, il n'y a pas à redouter que l'addition de benzine apporte un déficit dans l'extraction du beurre par la liqueur d'Adam.

On remarquera la différence notable dans la proportion d'eau dans les deux expériences.

Mais, dans la première expérience la solution éthérobutyreuse avait été laissée 48 heures dans l'ampoule. Il s'en était séparé de nouveau un liquide aqueux qui par suite représente le déficit en eau de la matière grasse dans les deux expériences.

Ceci nous amène à signaler une erreur du procédé Adam tel qu'il est employé dans les hôpitaux. Cette erreur dont les fournisseurs ne sauraient se plaindre consiste dans l'évaluation du beurre *en trop* de 3 °/₀ environ. Voici des nombres :

---

(1) Dans notre procédé (*Moniteur Scientifique*, Août 1902, p. 570) pour la détermination de l'eau dans le beurre, nous indiquions que le beurre devait être étalé comme une tartine sur du papier à filtre qu'on refermait. Depuis, nous avons simplifié ce mode opératoire. La capsule est tapissée de papier à filtre, le beurre mis dessus et dès que, placé dans une étuve, il fond, l'eau absorbée par toute la masse du papier, qui offre une grande surface d'évaporation, se volatilise rapidement.

1° Pris 60 centimètres cubes de *lait* et 200 centimètres cubes de liqueur d'Adam. La solution éthérobutyreuse ayant été recueillie comme d'habitude on a eu :

Après 2 heures d'étuve 90-95°. Poids capsule + beurre	54,08 gr.
Après 24 heures.	54,06 »
Poids capsule	51,98 »
Poids du beurre.	2,08 gr.

Repris ce beurre presqu'en totalité, mis dans la même capsule et étalé sur 1 gramme de papier à filtre séché

Après 24 heures d'étuve. Poids capsule + 1 gr. papier + beurre .	55,00 gr.
» + 1 gr. »	52,08 »
Poids du beurre.	2,02 gr.

Donc perte eau 3,46 %;

2° Pris 60 centimètres cubes de *lait* et 200 centimètres cubes liqueur d'Adam.

Après 48 heures étuve. Poids capsule + beurre, sans papier. . .	57,50 gr.
Poids capsule + même beurre avec papier (1,1) après 24 h. étuve.	58,55 »
	1,10 »
Soit	57,45 gr.
Si on déduit le poids de la capsule.	55,40 »
On a	2,05 gr.

alors que la dessiccation sans papier avait donné 2,10 gr.

Donc perte en eau de 2,36 % de plus que dans le procédé actuel.

Il semble du reste extraordinaire que l'on n'ait pas pris pour la dessiccation du beurre extrait par un liquide aussi aqueux que la liqueur d'Adam les mêmes précautions que pour la détermination de l'eau dans le beurre.

Pour montrer directement la quantité notable d'eau que retient la solution éthéro-butyreuse et vérifier en même temps si cette solution ne retient pas des traces de matières albuminoïdes qui fausseraient le poids des matières grasses, on a opéré sur un quart de litre de lait.

Pris 250 centimètres cubes *lait* et 800 centimètres cubes liqueur d'Adam

On mêle bien et on laisse reposer 48 heures dans une ampoule. On voit que nous sommes loin de la méthode d'Adam qui soutire le liquide inférieur au bout de quelques heures.

Au bout de 48 heures on soutire le liquide, on lave ensuite les *parois* de l'ampoule avec 60 centimètres cubes d'eau distillée. La séparation de l'eau rajoutée et de l'éther est rapidement très nette. On soutire alors lentement en une demi-heure cette eau et non rapidement comme on le fait d'habitude.

Au bout de 24 heures il s'est séparé 3 centimètres cubes de liquide de la couche éthérée.

Au bout de 48 heures, aucun changement ne s'étant produit on a soutiré ces 3 centimètres cubes.

On a alors ajouté 250 centimètres cubes d'éther qui auraient précipité les matières albuminoïdes s'il en était resté en solution dans le liquide éthéro-butyreux. Au bout de 24 heures, la solution butyreuse était absolument nette, sans trace de dépôt dans le liquide ni contre les parois, mais l'addition de cet éther avait encore séparé 11 centimètres cubes de liquide de la solution éthéro-butyreuse. Ce liquide recueilli renfermait de l'éther, de l'alcool et de l'eau et un léger résidu. Il est donc démontré que la méthode d'Adam donne un beurre très hydraté et qu'on devra toujours effectuer la dessiccation après avoir reçu l'éther butyreux dans une capsule tapissée de papier à filtre préalablement desséché à la température de l'étuve employée.

Pour bien confirmer ce fait, la solution éthéro-butyreuse des 250 centimètres cubes de lait a été alors recueillie dans une capsule, non tapissée de papier à filtre, afin de vérifier de visu la quantité d'eau qui accompagnait encore la matière grasse. Au bout de 24 heures à l'étuve 90°-95° on a constaté que par l'évaporation il restait une couche de matière grasse, surnageant une couche de liquide qui, protégée par la couche graisseuse, n'avait pu s'évaporer. Versant le tout dans une éprouvette graduée mise à l'étuve à 50° on avait quand la séparation des deux liquides était redevenue complète, un volume de 4 centimètres cubes d'eau renfermant quelques flocons et un volume de 9 centimètres cubes de matière grasse.

Pour vérifier si les 4 centimètres cubes d'eau laissaient un résidu appréciable, on les a fait évaporer dans une capsule et l'on a eu

Après 24 heures d'étuve à 56°. Capsule + résidu	=	13,152
Après 48 heures . . . . + résidu	=	13,150
Capsule	=	13,120
Soit . . . . résidu	=	0,030 pour 1/4 litre de lait

La proportion des matières albuminoïdes qui restent dans la solution éthéro-butyreuse peut donc être considérée comme insignifiante. L'eau seule est en quantité notable.

Cette expérience vérifie complètement nos analyses antérieures et montre bien l'inexactitude de la méthode d'Adam actuellement en usage pour la dessiccation du beurre en dissolution dans la liqueur. A moins de recevoir la solution éthérée dans une capsule tapissée d'un papier à filtre desséché, la couche graisseuse formera une enveloppe imperméable s'opposant à l'évaporation de l'eau même dans des capsules à fond plat.

Et par suite on peut conclure qu'il en est de même dans la détermination du poids de l'extrait à 95° des laits surtout quand ils sont riches en beurre. La même critique que ci-dessus doit être formulée et pour la même raison la dessiccation sera indéterminée.

Par conséquent c'était au lait complètement écrémé comme les anciens auteurs l'avaient bien prévu qu'il fallait s'adresser pour déterminer le mouillage. Avec l'extrait du lactosérum la dessiccation à 95° pourra être considérée comme complète.

Résumé

Nous avons montré que la falsification du lait par les matières grasses n'était pas un mythe, comme on avait eu intérêt à le soutenir, à cause des difficultés de l'analyse [1].

Nous avons prouvé qu'il fallait tenir compte de la nature du lait livré suivant le prix payé pour être fixé sur le taux du beurre par litre, que l'on pouvait exiger.

C'était l'erreur commise en élevant arbitrairement de 36 grammes à 40 grammes le poids du beurre d'un litre de lait moyen, qui avait incité les fraudes pour relever la moyenne par addition de beurre de coco, que l'on avait été dans l'impossibilité jusqu'ici de déceler dans le lait.

Nous avons fait voir en effet que, même en se décidant à une analyse complète des corps gras extraits du lait, on ne pouvait rien conclure, quand l'addition de la substance ajoutée ne dépassait pas certaines limites.

Ayant alors recours à la crème qui dans notre procédé se sépare du lactosérum, et entraîne toutes les matières grasses, nous avons montré qu'en traitant cette crème par la benzine, celle-ci dissout les graisses frauduleusement ajoutées au lait, sans altérer la cellule butyreuse, et par suite sans dissoudre le beurre.

Nous avions donc un procédé nous permettant d'extraire rapidement et de montrer en nature la matière grasse qui avait servi à augmenter la richesse des laits en beurre.

---

(1) « On dit cependant que certains industriels commettraient une autre falsification qui consiste, après avoir écrémé le lait avec une écrémeuse centrifuge, à remplacer le beurre par une émulsion d'huile de graine. » (L'*Analyse des matières alimentaires*, par M. Ch. Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris, 1904, p. 353).

L'INAUGURATION DU MONUMENT PASTEUR ET M. MARCELIN BERTHELOT (*suite*)

En lisant l'article que le *Moniteur Scientifique* a publié (¹), plusieurs de nos lecteurs n'ont pas voulu croire que M. Marcelin Berthelot ait pu supprimer de sa propre autorité la publication dans les Comptes-rendus des discours prononcés à l'inauguration du monument de Pasteur. Peut-être, nous écrit-on, l'usage s'est-il établi de faire paraître seulement dans les Comptes-rendus les discours prononcés aux obsèques des académiciens? Pour l'inauguration des statues, on n'imprime peut-être pas les discours? Dans ces conditions, quoiqu'on eût dû faire une exception pour Pasteur et annoncer tout au moins le caractère national qu'avait revêtu le 16 juillet l'inauguration du monument, il n'y aurait qu'un regret à formuler à propos de l'absence des discours dans les Comptes-rendus. Pour répondre à cette objection et montrer que M. Marcelin Berthelot connaissait mieux que personne les usages à ce sujet, nous allons reproduire sans en changer un mot les Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, du 8 février 1886. En se reportant à ce numéro, voici ce qu'on lit :

Comptes-rendus des Séances de l'Académie des Sciences

Séance du Lundi 8 février 1886

Présidence de M. Jurien de la Gravière

Mémoires et communications des membres et des correspondants de l'Académie

M. Paul Bert, président de la Commission du monument élevé à la mémoire de Claude Bernard, rend compte de la cérémonie d'inauguration qui a eu lieu le dimanche 4 février. La statue de bronze, due à M. Guillaume, membre de l'Institut, est élevée en face du Collège de France.

Voici les discours prononcés à cette cérémonie par nos confrères MM. Paul Bert, Berthelot et Frémy, et par M. Chauveau, correspondant de l'Académie.

Discours de M. Paul Bert

de la page 277 à la page 279.

Discours de M. Berthelot

de la page 279 à la page 283.

Discours de M. Frémy, directeur du Muséum

de la page 283 à la page 284.

Discours de M. Chauveau

de la page 284 à la page 287.

Puisqu'il avait publié dans les Comptes-rendus le discours prononcé par lui à l'inauguration du monument de Claude Bernard, il est bien évident que M. Marcelin Berthelot a su ce qu'il faisait, lorsque contre tous les usages et dans les Comptes-rendus qui ont paru le 24 juillet sous son nom, M. B.

1° il n'a pas consacré une seule ligne à l'inauguration du monument Pasteur, qui avait eu lieu le 16 juillet;

2° il n'a pas laissé passer même le discours du Président de l'Académie des Sciences, délégué par celle-ci.

Mais le fait ne peut en rester là. Les Comptes-rendus de l'Académie des Sciences n'appartiennent pas à M. Marcelin Berthelot.

Pasteur ne saurait être traité moins bien que ne l'a été Claude Bernard.

Si pour une simple inauguration qui eut lieu entre savants on a pour Claude Bernard publié tous les discours dans les Comptes-rendus, à plus forte raison pour l'inauguration du monument Pasteur, la description de la cérémonie, qui fut vraiment nationale, s'impose.

Il faut que les abonnés et les lecteurs des Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, en France et à l'Etranger lisent ces discours précisément dans ce Recueil où, ainsi que M. Mascart le disait, Pasteur a donné toutes ces notes substantielles qui forment l'histoire de ses découvertes.

C'est à ceux, dont plusieurs sont membres de l'Institut, qui se sont mis à la tête de la souscription pour le monument de Pasteur, qu'il convient de demander d'intervenir énergiquement en cette occurrence.

(1) Numéro de septembre 1904.

ÉTUDES SUR L'INDUSTRIE DU MERCERISAGE [1]

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

Ingénieur-Chimiste-Expert

Au moment ou de grandes sociétés se fondent en Angleterre pour monopoliser l'Industrie du Mercerisage, il est peut-être utile de résumer l'état actuel de nos connaissances acquises sur cette question.

Sans nous astreindre à détailler tous les procédés ou machines parus jusqu'à ce jour, nous donnerons, sous forme condensée, les grandes lignes principales concernant ces industries.

Actuellement l'opération du mercerisage s'effectue surtout sur les fils ou tissus de coton, mais on l'étend de plus en plus aux autres textiles végétaux de nature cellulosique, tels que les fils et tissus de ramie, de lin, de jute, de chanvre..., etc.

On obtient des effets de brillant superbes, en mercerisant, par exemple, les fils de ramie, mais ceux-ci acquièrent une rigidité qui ne serait pas acceptable dans la pratique, aussi, pour conserver leur souplesse, faut-il observer certaines règles spéciales.

En général, l'exposé que nous ferons, relativement aux fibres de coton, peut s'appliquer également aux autres fibres, sauf quelques variantes que nous indiquerons dans la suite, et relatives justement à la conservation de la souplesse.

Le mercerisage des fibres de ramie, en particulier, semble devoir prendre un nouvel essor commercial ; nous résumerons dans la suite ce sujet spécial.

Préliminaires du mercerisage

A une certaine époque, le choix de la qualité des cotons paraissait indispensable à l'obtention d'un beau brillant ; c'est ainsi que les praticiens exercés employaient de préférence les cotons jumels, Egypte ou Georgie, longues soies extra, aux cotons Amérique, Louisiane, etc.

Mais, depuis quelques temps cependant, on a pu obtenir un brillant aussi beau, sur les cotons Louisiane, travaillés spécialement en filature, en vue d'effectuer ultérieurement le mercerisage.

Filature. — Les cotons Louisiane sont cardés soigneusement, de façon à ne laisser que les filaments élémentaires les plus longs. Une torsion spéciale, sous un certain angle, les accouple pour former le fil simple et le retordage de ces fils, inverse de la torsion primitive, les unit favorablement.

Cette méthode de filature spéciale pour mercerisage, était à prévoir, car depuis un certain temps, il était difficile de se procurer facilement des cotons jumels pour cette opération ; en tout cas, il devenaient hors de prix. En travaillant soigneusement les cotons Louisiane, en vue d'obtenir des cotons filés pour mercerisage, on pare aux inconvénients cités plus haut. Les numéros fins, en fils moulinés, sont toujours préférables pour le rendement en brillant, aux mêmes fils retors.

1° La torsion des fils qui se prête le mieux au mercerisage, ne doit pas être trop serrée ni trop floche ; il y a de ce fait une question spéciale de filature et de retordage absolument importante à observer, et connexe avec celle du mercerisage.

2° Il faut que dans l'opération du mercerisage les lessives alcalines caustiques concentrées, pénètrent bien dans le cœur même de la fibre ; mais il faut, en outre, que lors de la tension des fils, les soies élémentaires ne glissent pas les unes sur les autres, elles doivent se maintenir serrées et se distendre chacune individuellement. — Les cotons Louisiane filés, ainsi obtenus, par un peignage soigné, doivent avant le mercerisage, subir l'opération du *Gazage.*

Gazage. — Cette opération consiste à flamber les fils chacun séparément, en les dévidant avec une vitesse réglée sur la flamme d'un bec Bunsen, réglé, aussi, de façon à ne brûler simplement que le duveteux du fil, sans attaquer, ni roussir le corps de ce dernier.

C'est un réglage assez minutieux et spécial, qui doit être fait avec soin, pour permettre, en outre, de ne pas trop majorer, de ce fait, le prix de revient ou le coût des fils de coton.

On exécute cette opération sur des dévidoirs spéciaux ou machines à gazer, dont divers systèmes sont construits par l'industrie spéciale. Le gazage s'exécute simultanément en même temps que la mise en écheveaux des cotons filés. Les bobines sont dévidées sur un même métier, et le fil, avant de passer sur la tournette, passe dans la flamme du bec Bunsen. — Les métiers à gazer peuvent avoir différentes longueurs ; habituellement on peut dévider 15 à 20 bobines, et

(1) Voir les articles de Ch. Gassmann parus dans le *Moniteur Scientifique* (février 1898, p. 111, février 1899, p. 94).

faire, par conséquent, 15 à 20 écheveaux à la fois. Une rampe de gaz, réglable à volonté, alimente la totalité des becs, qui peuvent aussi se régler chacun séparément. Avec une machine à gazer, on peut flamber de 15 à 20 kilogrammes environ de cotons filés par journée de travail, suivant les numéros.

Le prix du gazage ressort à environ 0 fr. 30 ou 0 fr. 40 le kilogramme, pour numéros moyens, de fils retors ou moulinés.

Après le gazage, les cotons filés sont recouverts d'une poussière roussie provenant de la combustion du duveteux ; on doit, avant de les empaqueter, les secouer avec soin. On peut employer, à cet effet, les diverses machines à secouer, qui sont dans l'industrie ; en y adaptant un ventilateur, on enlève facilement les poussières du flambage. — L'odeur de roussi des cotons gazés, persiste cependant, et c'est un moyen de s'assurer si ces derniers ont subi cette opération.

Observations importantes. — On ne saurait trop recommander au façonnier, qui doit ensuite effectuer le mercerisage, de se mettre en garde, contre les malfaçons qui ont pu se produire dans cette opération. — Parfois, les fils sont piqués par places, c'est-à-dire que le corps du fil est brûlé, la résistance dynamométrique est, dans ce cas, beaucoup moindre ; un essai au dynamomètre l'indiquera. Il doit faire vérifier, par la condition des textiles, si les cotons filés qu'il reçoit sont bien calibrés et de force dynamométrique bien régulière (admise dans la pratique), autrement, une fois mis en œuvre, ces cotons piqués s'affaiblissent de plus en plus : 1° par les lessivages, 2° par le blanchiment. — Les cotons mal gazés ou piqués par la flamme, proviennent ou d'une vitesse inégale dans la marche de la machine à gazer, ou bien d'un débit irrégulier du gaz. Dans les opérations du débouillage, blanchiment et mercerisage, on s'aperçoit vite de cette malfaçon ; car les fils cassent facilement, et restent jaunes, par places, en formant des taches semblables aux taches d'huile.

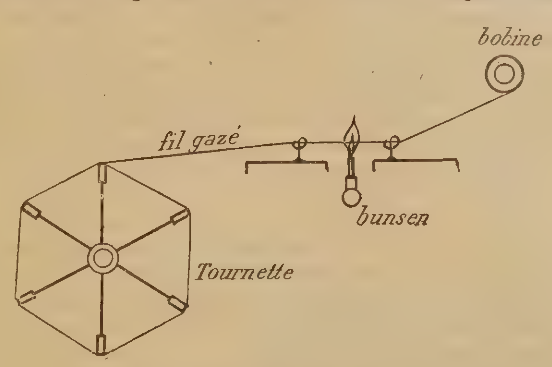


Fig. 1
Schéma d'une machine à gazer.

Débouillage. — Ces observations signalées et les cotons reçus, on les mettra en œuvre pour leur faire subir l'opération du débouillage.

Il faut avant tout, dans les opérations qui suivront, éviter le feutrage des cotons ; par conséquent, les manutentions devront être aussi réduites que possible, par exemple : éviter, avec soin, les traînages sur barques pour lavages et savonnages, qui rendraient les cotons pelucheux et nuiraient, par conséquent, au brillant du mercerisage.

Les cotons doivent être débarrassés, à fond, de toutes les impuretés qu'ils contiennent : (gommes-résines, corps gras, etc.,) qui pénètrent les fibres. Ils doivent être, avant le mercerisage, à l'état de cellulose, aussi pure que possible.

Le débouillage s'opère dans une cuve autoclave, sous pression. De préférence, on prendra une cuve à circulation naturelle des lessives ; le lessivage s'exécute plus facilement et sans une surveillance aussi attentive que lorsque l'on fait usage de pompes à circulation. Les cotons sont introduits par paquets de 10 pointes à la fois (2,500 kil.) et disposés dans l'autoclave à la façon habituelle. On emploiera des lessives de sodoxyline marquant 3 ou 4° Bé préparées avec de l'eau douce, et même des eaux de condensation de vapeur recueillies à cet effet.

Par 1 000 litres d'eau douce et tiède (50° C.) on ajoute 40 ou 50 kilogrammes de sodoxyline à à 38° Bé, puis, environ 10 litres d'huile spéciale pour blanchiment. Cette huile favorise le mouillage des cotons écrus, et facilite les dissolutions des gommes et corps gras contenus dans les fibres ; de sorte qu'au sortir du débouillage, les cotons sont déjà presque blancs. — Il faut environ 3 000 à 3 500 litres de lessives pour débouillir 1 000 kilogrammes de coton.

Remarque. — Comme économie de matières premières on pourra employer, avec avantage, les eaux alcalines et caustiques provenant des premiers lavages des cotons sur les machines à merceriser, en recueillant celles qui marquent de 2° à 4° Bé, ou même encore de plus faibles, si la quantité n'est pas suffisante. On les ramènera au degré, par addition d'une nouvelle quantité de sodoxyline. Ces lessives additionnées d'huile pour blanchiment, suivant les proportions ci-dessus, sont excellentes pour le débouillage.

L'opération est faite sous pression de 2 kilogrammes, pendant 6 ou 8 heures pour 1 000 ou 1 500 kilogrammes de coton, en laissant échapper un petit jet de vapeur pour assurer la circulation naturelle.

On arrête le chauffage, on vide l'appareil, lave les cotons dans la cuve même, et on achève par un lavage à grande eau à la machine à laver.

On essore fortement, et on peut procéder de suite au mercerisage (passage à la machine à merceriser).

Ainsi débarrassés des corps gras et résines qui nuisent à l'absorption des liquides par capillarité des fibres élémentaires, ces dernières, après débouillage sont devenues spongieuses ; elles se gonflent avec facilité par l'action des lessives caustiques concentrées ; la transformation de la cellulose en alcali-cellulose est ainsi complète et pénètre jusqu'au cœur même des fibres élémentaires.

Blanchiment. — Dans quelques cas, on procède, avant l'opération du mercerisage, à un léger blanchiment ou chlorage des cotons débouillis. Ce chlorage a pour but également d'amener à l'état de cellulose, aussi pure que possible, les fibres de coton.

On exécute cette opération dans des cuves à chlorer à circulation. Les cotons lavés à la machine et essorés au sortir du lessivage, sont empilés avec soin, à la façon habituelle, dans la cuve à chlorer. On emploiera des liqueurs de chlorure de soude (de préférence au *chlorure de chaux*) pour éviter qu'il ne se dépose des produits calcaires solides dans les fibres, ce qui pourrait nuire au brillant obtenu ultérieurement. On prendra donc des liqueurs de chlorure de soude titrant environ 1° à 1°,5 chlorométriques.

Lors de l'empilage des cotons par lits successifs dans la cuve, on fait arriver à chaque lit la liqueur de chlore, de façon à bien les imbiber (l'ouvrier chaussé de bottes en caoutchouc piétine chaque lit successivement). On remplit ainsi la cuve jusqu'à 0,35 m. environ du bord, on pose le couvercle à claires voies au-dessus des cotons et on le fixe par des coins en bois pour éviter que la masse ne remonte à la surface des liqueurs. On achève d'ajouter celles-ci jusqu'à couvrir de 0,05 m. à 0,10 m. au dessus du couvercle, puis on met la circulation.

Pour 500 kilogrammes de coton, cette circulation doit durer environ de 4 à 5 heures. Après quoi on vide la cuve, laisse égoutter et on lave à grande eau. On acidifie, lave à grande eau et savonne finalement on rince à la machine et on essore à fond.

Les cotons ainsi blanchis acquièrent un brillant supérieur par le mercerisage, les fibres restent souples au toucher, surtout si on fait usage d'eaux douces dans les opérations.

Remarque. — Quelquefois, on cherche à obtenir des fibres d'une raideur spéciale et comme apprêtées par la simple opération du mercerisage. Ce fait se produit lorsqu'au lieu de donner un léger chlorage comme précédemment avec des liqueurs à 1° ou 2° chlorométriques, on force le degré et on opère avec des liqueurs à 3° ou même 4° chlorométriques, sans savonnage final.

Dans ces conditions, les fibres sont légèrement attaquées par le chlore naissant ; il se forme à leur surface, une légère gaine d'oxycellulose. Cette oxycellulose dans l'opération ultérieure du mercerisage se dissout légèrement et superficiellement dans les lessives caustiques concentrées et forme à la surface des fibres une sorte d'apprêt gommeux adhérent qui se solidifie ensuite par les lavages et acidages. Après séchage, les fibres sont d'une raideur exceptionnelle et d'un brillant superbe ; elles ont l'aspect de fibres de lin ou de ramie.

Pour réussir ce mercerisage particulier, il faut noter également d'opérer sous une tension très énergique des fibres.

Des cotons filés ayant été avariés pendant l'opération du chlorage, soit par dégagment trop brusque de chlore naissant par suite de mauvais lavages ou par un acidage trop énergique, donneront, si on les mercerise ainsi, des fibres d'une raideur analogue.

De l'opération du mercerisage

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, on peut rapporter à trois manutentions principales l'opération du mercerisage.

1° Imprégnation parfaite dans le liquide mercerisant.

2° Lavage profond des fibres tendues avec de l'eau douce.

3° Neutralisation des alcalis par acidages.

Il existe une foule de détails de manutentions générales sur lesquelles nous nous étendrons dans la suite. Pour bien nous pénétrer d'abord des opérations proprement dites, nous décrirons ci-dessous la plus généralement adoptée.

On a construit également une foule de machines ou appareils spéciaux effectuant automatiquement ou presque, les opérations successives générales ; nous détaillerons plus loin ce chapitre spécial, en donnant quelques modèles de machines.

PROCÉDÉ TYPE GÉNÉRAL POUR LE MERCERISAGE DES COTONS FILÉS

Description. — Les cotons ayant subi les opérations préliminaires au mercerisage [débouillage et blanchiment facultatif] bien lavés et essorés à fond, sont secoués pantes par pantes à la cheville, de facon à bien étaler les fils et bien séparer les échevettes ; on les dispose avec soin et bien régulièrement étalées sur les guindres de la machine à merceriser.

Il faut avoir soin que les échevettes soient bien disposées parallèlement et ne sautent pas l'une sur l'autre. Lorsque la machine est ainsi garnie, on donne la tension à l'aide du système approprié, c'est-à-dire qu'on raidit le plus fortement possible les échevettes de coton. Ainsi tendues, on met la machine en mouvement. Les guindres entraînent le coton en général dans un mouvement de lissage continu et un système approprié les imbibe uniformément dans le bain de lessive de soude caustique. La concentration des lessives est variable suivant les ateliers ; en général, elles doivent marquer de 30 à 36° Bé à la température ordinaire, soit environ des solutions à 30 °/₀ de soude caustique en plaques à 70-72° du commerce.

On prépare les solutions dans un réservoir spécial en faisant dissoudre de 30 à 35 kilogrammes de soude caustique en plaques dans 100 litres d'eau douce, limpide et froide.

Dans le travail de la machine, les cotons s'imprègnent d'abord de lessives de soude caustique comme plus haut ; puis, lorsque l'imprégnation est bien effectuée (ce que l'on remarque facilement à la nuance des cotons qui se fonce plus fortement et bien uniformément) la lessive caustique s'écoule dans son réservoir. Les cotons, continuant toujours leur mouvement de lissage s'égouttent parfaitement de façon à recueillir le plus de lessives possibles ; puis un tuyau d'arrosage à l'eau douce amène l'eau de lavage qui étend suffisamment les lessives concentrées pour qu'en desserrant le système de tension, et détendant les échevettes, celles-ci ne se rétrécissent plus.

Toutes ces opérations s'effectuent automatiquement de sorte que l'ouvrier n'à qu'à surveiller, placer et enlever les cotons.

Il doit surveiller aussi le degré Baumé des lessives caustiques et le maintenir constamment à 36° Bé par exemple par additions successives de nouvelle soude caustique à la liqueur).

Il doit encore surveiller le degré des premières eaux d'arrosage après le passage en lessive de soude (comme nous l'avons vu plus haut, ces premières eaux sont souvent assez concentrées pour servir avec succès au débouillage) elles doivent marquer 2 à 4° Bé ou quelquefois moins si on les emploie en totalité pour le débouillage, en les rechargeant au besoin pour les ramener au degré le cas échéant.

Les cotons détendus, on les enlève de la machine, qui devient libre pour recevoir immédiatement une nouvelle charge pour une nouvelle opération.

Acidage. — Dans quelques cas, on lave encore à grande eau pour débarrasser plus complètement les cotons de leur alcalinité ; mais le plus souvent, on les trempe dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et marquant 1/2° Bé (10 à 12 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé pour 1 000 litres d'eau). Dans ces conditions, les cotons ne se rétrécissent aucunement et le brillant est plus prononcé, seulement la souplesse des fibres est moins grande que par un lavage préalable à l'eau pure.

Après le passage en acide on lave à fond à la machine, on essore et les cotons sont prêts à être séchés, blanchis ou teints suivant que l'on désire un mercerisage sur écru, un mercerisage blanc ou du mercerisé teint. Il est préférable pour le brillant de sécher les cotons mercerisés à l'état tendu ; on emploie à cet effet des séchoirs mécaniques spéciaux.

Ce procédé type (généralement le plus employé), peut subir une foule de variations, soit : 1° dans le liquide mercerisant employé ; 2° dans l'opération mécanique employée ; 3° dans le système de machine adopté et dans la conduite de cette machine ; 4° enfin dans les préparations ultérieures des cotons après mercerisage. Nous passerons successivement en revue ces diverses questions en détaillant chaque cas pratique spécial.

1° Liquides mercerisants

Parmi les solutions ou les liqueurs pouvant fonctionner comme liquides mercerisants, on peut en citer plusieurs. Au point de vue expérience, ils donnent des résultats, mais au point de vue pratique, beaucoup d'entre eux sont inutilisables, du moins dans les circonstances actuelles, soit qu'ils sont susceptibles d'attaquer les métaux des machines à merceriser, ou bien qu'au point de vue économique ils ne peuvent rivaliser comme prix de revient, ou encore qu'ils attaquent trop fortement les fibres. Nous pouvons les diviser en 3 classes :

1° *Liquides mercerisants acides.*
2° *Liquides mercerisants alcalins.*
3° *Liquides mercerisants composés.*

En général les acides minéraux concentrés et tous les composés en solution pouvant transformer les celluloses en hydrocelluloses peuvent théoriquement servir pour la formation de ces liquides.

L'acide sulfurique concentré à 45° Bé, par exemple, transforme la cellulose opaque en hydrocellulose transparente (parchemin végétal), l'acide phosphorique concentré également, mais il est impossible au point de vue pratique du mercerisage, de les employer ; la fibre est presque totalement détruite.

Le chlorure de zinc en solution concentrée à 48° Bé donne également une action mercerisante mais lors des lavages ; la fibre est détruite comme précédemment.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique forme une nitrocellulose d'aspect transparent ; mais agit aussi pour destruction de la fibre.

On a utilisé ces réactions dans d'autres conditions et pour former surtout des fibres de toutes pièces, imitant les fibres de soie (soies artificielles). Dans ce cas, c'est une dissolution complète de la cellulose qu'on opère et on forme la fibre par passage de cette solution dans des orifices capillaires, on la solidifie de suite à la sortie, à l'aide d'une solution acidulée ou d'un sel minéral.

Dans l'opération du mercerisage proprement dit, ces liquides ne sont pas employés.

2° Les lessives alcalines caustiques fonctionnent sans danger pour l'altération des fibres ; aussi c'est sur les liquides mercerisants que portent surtout les expériences pratiques du mercerisage. Elles n'attaquent pas les matériaux de construction des machines, le fer, le cuivre ou le plomb ; elles agissent à froid ou à la température ordinaire et, de plus, elles sont d'un prix relativement peu élevé.

Les lessives de soude caustique, étant celles dont le prix de revient est le plus bas, sont généralement adoptées.

On peut aussi employer les lessives de potasse caustique qui paraissent donner une action plus énergique que celles de soude, mais leur prix de revient étant plus élevé, il faut que la compensation, comme résultat obtenu, soit en rapport.

On peut encore employer les lessives glacées de peroxyde de sodium à 10° Bé, mais c'est simplement comme mémoire à noter pour le moment.

L'action mercerisante des lessives alcalines, en général, de soude caustique, en particulier, peut s'exercer à toutes les températures, depuis celles au-dessous de 0° C. jusqu'à l'ébullition ; seulement, il faut observer qu'à mesure qu'on élève la température, le degré de concentration ou le degré Baumé doit augmenter. Plus la température des lessives est basse, plus le degré Baumé nécessaire à l'action mercerisante peut être faible. M. Gardner cite dans son ouvrage *Die Mercerisation der Baumwolle*, des indications sur la concentration et la température des lessives à employer pour arriver à ces résultats.

Degré de mercerisage. — Le degré de mercerisage peut se mesurer au rétrécissement que subissent les fibres sous l'action des lessives de concentrations diverses et à des températures déterminées.

Voici, ci-dessous, un tableau donné par M. Gardner dans son ouvrage : *Rétrécissements du coton makko, exprimés en pour cent, dans différentes concentrations de lessives de soude caustique à diverses températures et suivant la durée de l'opération.*

Densité de la soude	5° Bé			10° Bé			15° Bé			25° Bé			30° Bé			35° Bé		
Durée du mercerisage en minutes	1'	10'	30'	1'	10'	30'	1'	10'	30'	1'	10'	30'	1'	10'	30'	1'	10'	30'
Températures :																		
2° C.	0	0	0	1	1	1	12,2	15,2	16,8	19,2	19,8	21,5	22,7	22,7	22,7	23,5	21,8	24,7
18° C.	0	0	0	0	0	0	8,0	8,8	11,8	19,8	20,1	21,1	22,5	22,2	22,5	23,5	21,0	21,1
30° C.	0	0	0	0	0	0	4,6	4,6	6,0	19,0	19,5	19,0	19,8	19,5	19,8	20,7	21,0	21,1
80° C.	0	0	0	0	0	0	3,5	3,5	9,8	13,4	13,7	14,2	15,5	15,5	15,5	15,0	15,2	15,4

D'après ce tableau, nous voyons que le degré du mercerisage décroit sensiblement à mesure que la température augmente, mais simplement dans les environs de 30° à 80° C. De sorte que pour les degrés habituels 30° Bé à 35° Bé, on peut parfaitement merceriser à la température ordinaire. On a cru pendant longtemps qu'il était nécessaire de refroidir les lessives de soude caustique pour obtenir un beau brillant. Plusieurs industriels avaient à cet effet installé des machines à glace ; cela leur permettait de merceriser avec des lessives de concentration moindre, mais ils ont dû reconnaître bien vite que le coût de l'extraction des calories dépassait celui de la différence de soude caustique employée pour obtenir un même résultat. Donc il est admis et reconnu aujourd'hui, que le mercerisage peut s'effectuer à toute température, même aux températures élevées à condition d'augmenter la concentration des lessives.

Nous voyons par le tableau ci-dessus qu'à 80° C. les lessives de soude caustique marquant 25° Bé 30° Bé et 35° Bé donnent déjà des retrécissements de 13 %, 14 % et 15 % ou des mercerisages de 13 14 et 15 degrés ; il est vrai qu'entre 2° C. et 18° C. les degrés de mercerisage sont respectivement de 20 %, 22 % et 25 % pour les mêmes concentrations de lessives ; mais l'écart n'est pas considérable.

Quelques auteurs ont essayé d'effectuer le mercerisage au-dessous de 0°C. jusqu'à — 10°, avec des lessives caustiques faibles ; mais les résultats n'ont pas été meilleurs.

Une autre remarque qu'il est digne de signaler d'après le tableau précédent, c'est que l'action

du mercerisage est pour ainsi dire instantanée ; en effet, à chaque degré Bé, et à chaque température des lessives de soude caustique, le degré du mercerisage reste constant pour ainsi dire, quelque soit la durée de l'opération, depuis 1 minute, 10 minutes ou 30 minutes.

Ainsi à 30° Bé ou 35° Bé, et aux températures ordinaires de 18° C., les degrés de mercerisage restent constants respectivement de 22,5 ou 23,5 quelle que soit la durée de l'opération, depuis 1 minute jusqu'à 10 minutes et 30 minutes. On remarque même à 35° Bé et 18°C. un rétrécissement plus fort et brusque de 23,5 % après la première minute, pour ensuite distendre et revenir à 21 % après 10 minutes et 30 minutes il y a là un phénomène de surmercerisation ou surtension initiale, qui se produit dans les premiers instants pour reprendre ensuite un état d'équilibre stable. Comme conclusion, on peut dire d'après le tableau d'expériences précédent, que le mercerisage s'effectue le mieux vers 30 à 35° Bé pour la concentration des lessives et vers 18° C. pour la température ; ces conditions étant normales et le point de vue économique et pratique étant envisagé.

Par analogie, on peut adopter les mêmes raisonnements aux lessives de potasse caustique dans le cas ou on voudrait effectuer les opérations avec ces lessives.

3° Quelques auteurs ont signalé l'emploi de liquides mercerisants composés permettant d'effectuer l'opération du mercerisage sans qu'il se produise de rétrécissement des fibres. A cet effet, les uns ajoutent aux liqueurs de soude caustique ou lessives alcalines des alcools, des benzines, des pétroles ou des sels minéraux. D'autres préparent des solutions alcooliques de soude ou de potasse caustique comme liquides mercerisants. Malgré ces préparations il se produit toujours un léger rétrécissement, mais ces produits permettent l'emploi de machines plus légères et moins coûteuses, car la tension exercée peut être très faible. Certains d'entre eux comme la sodoxyline, permettent d'effectuer le mercerisage en écru sans débouillage préalable.

Les réactions de MM. Cross et Bevan sur la cellulose et la production d'alcali cellulose xanthique ont suggéré l'idée d'effectuer le mercerisage à l'aide d'une lessive de soude contenant du sulfure de carbone en émulsion.

On prépare le liquide mercerisant avec une lessive de soude à 36°Bé contenant par litre 100 centimètres cubes de sulfure de carbone et on opère à la température de 15°C. Il faut avoir soin lorsqu'on opère le mercerisage à l'aide de ce liquide, de maintenir une agitation constante afin que l'émulsion du sulfure de carbone dans la lessive de soude, soit parfaite, sans quoi, la réaction ne pourrait atteindre la totalité des fils élémentaires. La durée de l'action mercerisante est assez difficile à déterminer car le pouvoir dissolvant de cel iquide est très rapide.

Les fibres de cellulose se gonflent considérablement, prennent l'aspect gélatineux et finalement se dissolvent complètement. Si on opère le mercerisage à l'aide de ce liquide, il faut donc procéder très vivement, pour éviter une action trop énergique. Les fibres ainsi mercerisées, acquièrent une rigidité provenant justement d'une dissolution superficielle de la cellulose, qui, en se coagulant par l'action de l'acidage, entoure celles-ci d'une gaine solide. Par une manipulation finale appelée chevillage, on peut ramener en grande partie la souplesse. (Cette réaction a servi dans un autre ordre d'idées, à obtenir une soie artificielle à base de viscose, du plus beau brillant et du plus bel effet).

Une autre liqueur également employable à l'action mercerisante, c'est la liqueur de Schweitzer (cupro-ammoniacale). Introduite dans les lessives de soude caustique, cette liqueur agit également par dissolution superficielle de la cellulose, et donne des résultats de brillants analogues à ceux obtenus précédemment.

Quelques auteurs préconisent d'employer pour obtenir un brillant supérieur des solutions de bourre de soie dans les lessives caustiques mercerisantes ; mais outre que le prix de revient est augmenté, le brillant obtenu n'offre pas plus de qualité que celui habituel lorsque l'opération du mercerisage est bien conduite.

Je ne m'étendrai pas plus longtemps sur ces divers liquides mercerisants ; on peut en concevoir beaucoup d'autres, mais nous ne nous en tiendrons actuellement qu'aux principaux qui forment en quelque sorte les liqueurs bases du mercerisage :

Solutions de soude caustique ou de potasse caustique employées à la température ambiante et d'une concentration de 30 à 36° Bé au maximum et solutions de sodoxyline à 30 ou 38° Bé, permettant d'obtenir une plus grande souplesse des fils mercerisés, et à cet effet peuvent s'appliquer avec succès pour le mercerisage des fils de lin ou de ramie.

2° Opérations mécaniques

Des machines ou appareils employés pour le mercerisage

Ce chapitre se subdivise lui-même en plusieurs autres, suivant l'opération mécanique que l'on peut faire subir aux fibres.

Cette dernière a une importance considérable et influe tout autant sur le rendement en brillant, que le degré et la composition des lessives employées.

1° *Mercerisage à l'état libre avec procédés chimiques empêchant le rétrécissement*

Nous avons vu précédemment que quelques liquides mercerisants dispensaient d'exercer un effort mécanique sur les fibres ; ces liquides sont des solutions de lessives caustiques à 25 ou 30° Bé additionnées de corps gras ou d'hydrocarbures. Ces divers composés empêchent, les fibres de se rétrécir dans les lessives mercerisantes ; ou beaucoup moins. Le brillant obtenu est très beau, surtout par l'emploi de la sodoxyline.

Les machines à teindre, pourvues d'un mouvement de lissage, peuvent servir dans ce cas, puisqu'il suffit d'un simple trempage des fibres dans la solution. Un essorage violent les débarrasse de l'excès de liqueur mercerisante dont elles sont imprégnées ; puis il n'y a plus qu'à laver à fond, acider et rincer.

Les liqueurs provenant de l'essorage retournent naturellement à la machine ou à l'appareil.

2° *Mercerisage à l'état tendu*

C'est le procédé le plus généralement adopté.

Il existe une foule d'appareils ou de machines plus ou moins automatiques qui réalisent cette opération. Chaque industriel s'occupant de mercerisage possède en général une machine de son invention, et à ce sujet on ne saurait donner in extenso les innombrables systèmes employés. Nous les subdiviserons comme il suit :

1° Appareils statiques

2° Machines a merceriser automatiques

1° Appareils statiques. — Les appareils statiques sont de deux sortes ; les uns consistent comme

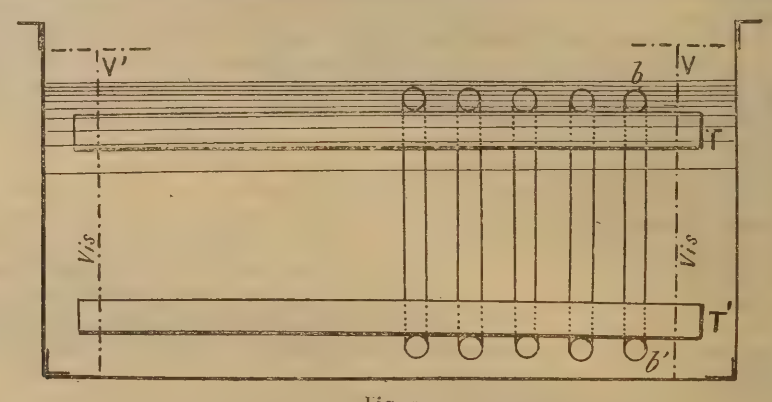


Fig. 2
Appareil statique pour mercerisage.

l'indique le croquis suivant en un batis, formé par deux fers à double T, T et T′ dont l'un T est mobile, et peut à l'aide de vis s'approcher ou s'éloigner de T′. Les écheveaux sont disposés sur deux séries de batons *b b′* tubes de fer creux assez résistants. On introduit les batons de façon que leurs extrémités reposent sur les fers à T du batis ; puis à l'aide de vis on remonte le fer T jusqu'à ce que la tension exercée soit suffisante. On tend fortement, puis on introduit les cotons ainsi disposés dans le bain de soude caustique où ils sont complètement immergés. L'action une fois terminée, on relève le bâtis, on lave et on dégarnit l'appareil.

Dans un autre genre les cotons sont disposés sur des guindres pouvant également à l'aide de vis, s'éloigner ou s'approcher de façon à tendre les cotons on les distendre.

Ces guindres peuvent en outre être animés d'un mouvement de rotation entrainant les écheveaux dans un mouvement de lissage. Les cotons sont immergés dans la lessive caustique et le mercerisage s'opère ainsi à l'état tendu. On relève tout l'appareil, laisse égoutter et on le transporte dans une cuve voisine pleine d'eau, ou on l'immerge pour le lavage des cotons. On lève, rapproche les guindres et on débâtonne les cotons.

On achève de les laver et de les acider.

Dans cet appareil, on recueille une grande quantité de lessive caustique et il ne peut y avoir grande perte. Car les eaux de lavage s'enrichissent de plus en plus et peuvent servir au débouillage ou pour la dissolution de nouvelle soude caustique pour mercerisage.

Dans quelques autres genres les guindres sont horizontaux, et les bacs contenant la lessive

caustique et l'eau de lavage, sont mobiles ; ce sont ceux-ci qui se déplacent pour immerger les cotons, soit dans la lessive ou dans l'eau de lavage. Le principe en tout cas reste toujours le même ; ce sont deux guindres ou rouleaux AB, pouvant se rapprocher ou s'éloigner l'un de l'autre avec un système approprié, généralement une vis. On dispose les cotons comme d'habitude ; le bac mobile de soude, peut prendre l'une ou l'autre position suivant qu'il est à l'état de service ou non. Le bac de lavage, situé à côté du bac de soude, arrive en place à la hauteur des cotons par un glissement approprié sur des glissières spéciales, puis il se relève pour immerger et laver les cotons.

Ces divers systèmes sont à peu près semblables, que les guindres soient horizontaux ou verticaux ; seul le système mécanique peut différer.

Les inconvénients sont les suivants :

1° Dans l'appareil n° 1 les cotons étant fixes, l'action de la soude doit s'effectuer par simple trempage, mais la pénétration est moins profonde ; de plus les parties des écheveaux portant sur les tubes ne sont pas aussi tendues que les parties verticales, il s'ensuit qu'à cet endroit, le mercerisage est presque nul.

2° Dans les appareils à guindres ou rouleaux mobiles, l'inconvénient précédent n'existe plus, mais pour pouvoir disposer les cotons sur ces derniers, ils doivent être en porte à faux, ce qui nécessite une construction très solide pour éviter le rapprochement des extrémités. Malgré tout, l'effort de tension exercé par le mercerisage se renouvelant sans cesse, les machines construites le plus solidement ne peuvent résister, et il y a toujours un léger faussement des guindres aux extrémités. Les écheveaux ainsi mercerisés, ne sont donc pas d'égale longueur sur toute la partie des guindres, ceux des points d'encastrement étant plus tendus que ceux des extrémités ; le mercerisage est inégal et le guindrage des écheveaux devient irrégulier après l'opération.

On a obvié à cet inconvénient en construisant une machine à doubles guindres. (On peut les placer verticalement ou horizontalement). Dans ces conditions, le faussage est moins prononcé, à condition que la machine soit chargée d'une façon égale de coté et d'autre. Malgré ces précautions, et à la longue le faussage se produit ; plus la machine fatigue, plus il devient prononcé, et celle-ci ne fonctionne plus dans des conditions normales.

Les appareils doivent donc pour un travail bien régulier se composer de guindres maintenus aux deux extrémités, mais il devient impossible dans ce cas de passer les écheveaux pour le garnissage, ou du moins la manutention est de ce fait plus laborieuse.

D'autres appareils sont basés sur le principe de l'essoreuse. Les guindres creux percés de trous sont disposés concentriquement autour d'un tuyau ; ceux de la partie inférieure pouvant se lever ou s'abaisser à volonté pour le passage des cotons et leur tension.

On fait arriver les lessives caustiques par le tuyau central ; elles se répandent dans les guindres et coulent le long des fils tendus. Tout le système est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe tel une essoreuse. La lessive se trouve alors projetée vers la périphérie et les cotons se trouvent essorés en même temps. On recueille ainsi la plus grande quantité de lessives concentrées. Les lavages s'opèrent de la même façon en faisant arriver l'eau.

2° Machines a merceriser automatiques. — La plupart des appareils précédents nécessitent une manutention assez importante, soit pour le passage en soude, les lavages, etc. On tend de plus en plus à les remplacer par les machines à merceriser automatiques où l'opération s'effectue d'elle-même. Il suffit de placer ou disposer les cotons sur la machine ; on la met en route et un dispositif mécanique approprié opère : 1° Le passage en soude ; 2° L'égouttage ou l'exprimage de l'excès de soude ; 3° Le lavage à l'eau qui s'opère en deux phases : (1° La phase où on recueille les premières eaux de lavages chargées en soude caustique et marquant de 2 à 4° B^{é}. 2° La phase d'arrosage énergique où les cotons sont presque complètement débarrassés des lessives). La machine s'arrête d'elle-même en général, à l'aide d'un débrayage automatique et un timbre avertisseur indique à l'ouvrier la fin de l'opération. Celui-ci n'a alors qu'à dégarnir sa machine et disposer d'autres cotons pour une nouvelle opération.

Comme on le voit, les avantages ressortant de ces machines sont les suivants :

1° On peut régler mathématiquement les durées du passage en soude, des lavages, des égouttages, etc., de sorte qu'on obtient un mercerisage bien régulier sur toute une mise et une production déterminée.

2° *On peut donner facilement les manutentions mécaniques nécessaires à l'obtention d'un beau brillant*. Dans cet ordre d'idées on peut diviser les machines automatiques *en 3 catégories diverses*, suivant le travail qu'elles effectuent ou peuvent effectuer au point de vue manutention.

Nous avons ainsi :

1° Les machines à merceriser automatiques mercerisant à l'état tendu ou *machines automatiques statiques*, lesquelles exécutent simplement les divers passages de l'opération du mercerisage, en maintenant les cotons constamment *à la même longueur*.

2° Les machines à merceriser automatiques, mercerisant à l'état non tendu, c'est-à-dire laissant le fil se rétrécir dans la liqueur mercerisante, puis, après exprimage, exécutant un travail

dynamique pour les ramener à leur longueur primitive, (ceci pendant l'arrosage des cotons ou les premiers lavages que l'on exécute.) Ce sont *les machines automatiques dynamiques.*

Les machines de cette catégorie exécutent un travail considérable, car l'effort à exercer pour ramener les cotons filés à leur longueur primitive, est puissant.

L'inconvénient de ces machines réside dans cette quantité de travail développé qui nécessite une construction spéciale absolument robuste ; en outre, il y a toujours rupture plus ou moins importante de fils pendant l'étirage.

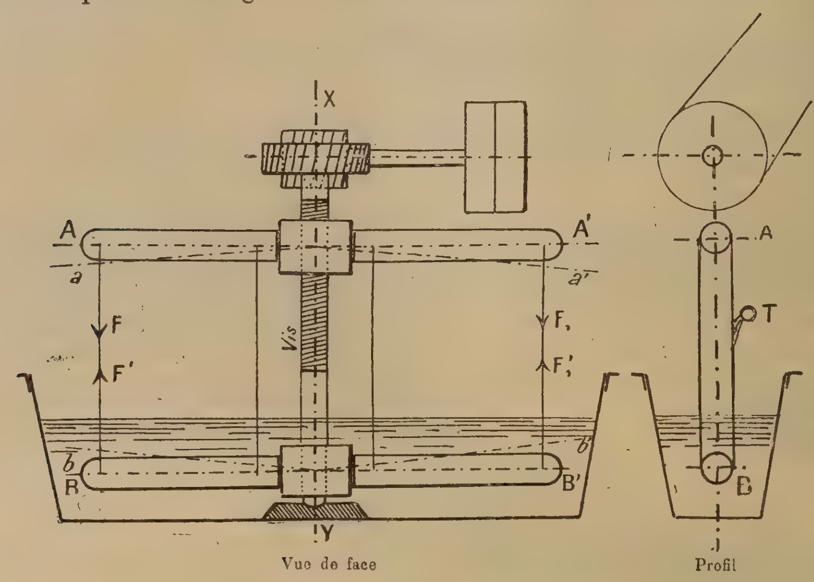


Fig. 3.
Machine à guindres en porte à faux.

Sans ces inconvénients, les résultats que l'on obtient par cette manœuvre sont de beaucoup supérieurs au point de vue du brillant obtenu.

3° Enfin, une troisième catégorie de machines permet d'effectuer un travail spécial, donnant les résultats de brillant des machines dynamiques, sans en avoir les inconvénients.

Nous pourrons les appeler :

Machines automatiques dynamo–statiques. Elles effectuent en général le mercerisage à l'état tendu, mais elles peuvent, en outre, fournir : 1° un travail de distente et d'extension successifs, pendant l'opération même du passage en soude, et permettant d'obtenir les résultats des machines dynamiques. 2° Un travail de surtension des fibres pendant les premiers lavages à l'eau suivant le mercerisage proprement dit. A ce moment, les cotons ont conservé suffisamment d'élasticité pour pouvoir supporter sans rupture de fils, une légère surtension qui amène les écheveaux de 0,01 m. à 0,015 m. plus longs que leur longueur primitive. Cette surtension donne un résultat supérieur pour le brillant obtenu.

1° Machines automatiques statiques. — Ce sont les machines le plus généralement employées. Elles comprennent toujours habituellement, deux séries de guindres *en porte à faux,* permettant le garnissage et le dégarnissage facile des cotons. Ces guindres, par un système approprié variant d'une machine à l'autre, peuvent se rapprocher et s'éloigner, ils peuvent se trouver dans un plan vertical, oblique ou horizontal ; la disposition dans les 3 cas importe peu. Dans quelques machines, c'est le liquide mercerisant qui se déplace aux diverses opérations de sodage, exprimage et lavages ; dans d'autres, ce sont des bacs successifs contenant, l'un, la lessive caustique, l'autre, l'eau de lavage qui viennent se présenter tour à tour pour l'immersion totale ou partielle des cotons.

Pour éviter les inconvénients de faussage des guindres, ceux-ci sont doubles comme nous l'avons vu dans les appareils statiques, de façon que les deux forces d'étirage des extrémités AB, A'B' se neutralisent, FF' tendant à rapprocher les extrémités AB et éloigner les extrémités A'B'. F_1F_1' agissent en sens contraire et neutralisent par conséquent l'effort FF' ; mais si la machine n'est pas suffisamment robuste, les axes prennent quand même les courbures *aa' bb'* se faussant à partir de leur encastrement CD. Il faut alors éviter, avec ces machines, d'opérer la surtension nécessaire pour l'obtention d'un beau brillant, car leur détérioration se produirait vivement et la machine serait hors de service sous peu de temps.

A plus forte raison, elles ne peuvent manœuvrer dans le sens des machines de la seconde catégorie.

Si on veut arriver à ces opérations avec les systèmes de guindres en porte à faux, il faut alors des constructions excessivement robustes ; le prix de la machine est alors très élevé.

Pour obvier à ces inconvénients, les machines à système astatique et à mouvement automatiques sont d'un emploi désigné.

Nous décrirons en détail la suivante :

D'après son principe, elle pourrait se ranger parmi celles de la 2[e] ou 3[e] catégorie, car elle peut effectuer toutes les opérations que ces dernières exécutent : soit mercerisage rétrécissant suivi d'un étirage, soit mercerisage à l'état tendu, suivi des manutentions successives de distenter et d'extension et enfin de surtension. Ces opérations étant en général données par l'ouvrier pendant le mercerisage, nous placerons la machine dans la première catégorie. Si un système de tension automatique y était adapté, elle rentrerait alors dans les 2[e] et 3[e] catégories.

Les principaux avantages résident, en premier lieu, dans le système de tension. Il fait disparaître les inconvénients cités plus haut dans les machines à guindres en porte à faux, en conservant les facultés de manutention que ces dernières comportent, c'est-à-dire garnissage et dégarnissage facile des cotons, mercerisage régulier et intense, etc., etc...

Le brillant obtenu d'après les conditions énoncées pour obtenir le maximum d'effet, c'est-à-dire en opérant avec légère surtension pendant les lavages, est supérieur. Le principe mécanique sur lequel elle repose le confirme en tous points.

Fig. 4
Schéma du système de tension.

A. B. Rouleaux fixes.
C. D. Rouleaux mobiles.
O. Axe central fixe.
t Tuyau d'arrosage aux lessives caustiques.
t' Tuxau d'arrosage à l'eau.

Le système de tension se compose comme il suit :

4 tubes rouleaux A, B, C, D mobiles autour de leurs axes respectifs, sont reliés d'une façon invariable à l'axe O. Les tubes A et B sont fixes autour de cet axe, tandis que les tubes C et D sont mobiles et peuvent se rabattre suivant la circonférence, en C'D'. En d'autres termes, AB et CD sont situés aux extrémités de deux diamètres rigides, passant par le centre O ; Le diamètre AB étant fixé d'une façon invariable et le diamètre CD pouvant tourner autour de son centre et se rabattre en C'D'.

Dans la position du diamètre rabattu en C'D', il est facile de charger la machine en disposant les écheveaux de coton autour des 4 tubes rouleaux AC'BD'. Les écheveaux ainsi disposés, un système mécanique spécial permet de relever les tubes C'D' et de les amener dans le voisinage de leur position maximum CD ; ce relèvement produit la tension des écheveaux qui se trouvent finalement disposés en longueur suivant les côtés du carré ACBD ou dans le voisinage. Il est à remarquer que plus on arrive à produire la tension maxima, moins l'effort à développer est considérable, car, à ce moment, la hauteur de chute $c''c$ ou $d''d$ devient très petite, et on peut sans grand effort, produire une surtension énorme et obtenir une surlongueur des fibres aussi petite que l'on voudra, calculée de façon à ne pas dépasser la limite d'élasticité ou de rupture. En effet, un déplacement relativement grand sur l'arc D''D, correspond à une projection $d''d$ ou hauteur de chute assez petite ; le réglage de la surtension à donner est donc mathématiquement très facile à obtenir. De plus, le système entier étant relié à l'axe O, et tournant autour de lui, est absolument astatique et indéformable, le parallélogramme des forces développées à chaque instant donne constamment des résultantes égales et opposées deux à deux, passant par l'axe O et, par conséquent, se détruisant.

R_1 égale et opposée à R_2 ; R_3 égale et opposée à R_4.

Les passages en liqueurs mercerisantes, les lavages, l'arrêt de la machine, toutes ces opérations se font d'ailleurs automatiquement ; il n'y a qu'à garnir et dégarnir.

La lessive caustique arrive par un tube spécial percé de trous t et est projetée contre les cotons. Ceux-ci sont animés d'un mouvement de lissage autour de l'axe O, entraînés par la rotation d'un des rouleaux moteurs, *le rouleau A, par exemple, qui est fixe autour de l'axe central* O du système, mais mobile autour de son axe propre a.

De cette façon, toutes les parties des fibres passent successivement sous le jet de soude et s'en imprègnent, la lessive caustique vient se réunir à la partie inférieure du rectangle ou du carré

fermé et se trouve prise entre le rouleau D, entraîné d'un mouvement de rotation, par la conduite flexible des écheveaux ; cette lessive est donc forcée de passer entre les écheveaux et le rouleau D et de pénétrer par pression jusque dans les parties les plus intimes des fibres à merceriser. La soude coule le temps nécessaire à l'imprégnation complète des écheveaux et à leur mercerisage, puis elle s'arrête. Un système de cames spécial ferme l'admission de la soude ; et un autre ouvre peu de temps après (pour permettre un égouttage parfait et une consommation minimum), la valve d'admission de l'eau. Le lavage s'effectue dans les mêmes conditions par un tuyau spécial percé de trous projetant l'eau en pression sur les cotons jusqu'à leur complet rinçage. L'admission de l'eau se ferme d'elle-même et l'arrêt de la machine se produit automatiquement. Un timbre avertisseur est adapté à l'appareil.

Fig. 5.
Diagramme du système de tension.

Les premières eaux de lavage sont recueillies dans un réservoir spécial et d'une façon automatique ; elles marquent environ 2° Bé et peuvent servir à faire de nouvelles lessives mercerisantes, ou elles sont employées au débouillage des cotons.

Cette machine peut produire, avec un ouvrier et un aide, 100 kilogrammes de cotons filés mercerisés en numéros moyens par journée de 10 heures.

Vu le principe et le système de la machine, les pièces sont relativement légères pour l'effort à neutraliser ; son prix de revient est donc meilleur marché. Il n'y a plus à craindre comme dans les autres machines, où les rouleaux tubes tendeurs sont en porte à faux, de fausser ces tubes par suite d'un effort trop considérable à leur extrémité, ce qui est préjudiciable, car les fibres à merceriser qui se sont rétrécies pendant l'action de la soude, n'ont pu prendre aucun brillant.

Il n'y a aucun danger de craindre les projections de soude caustique au dehors, car l'arrosage se faisant intérieurement, les cotons forment une protection naturelle contre ces projections.

On peut, à chaque opération, merceriser environ 3 kilogrammes de cotons filés de numéros moyens. La machine est double, c'est-à-dire que les deux systèmes astatiques se trouvent de part et d'autre du mécanisme central CD. On peut, sur chaque système, placer environ 1,500 kil. de cotons filés en 6 pantes de cinq échevettes chacune, soit 30 échevettes sur chaque système A ou B. Le mouvement des cames est réglé de façon à laisser 3 minutes pour l'imprégnation de la lessive caustique, 1 minute pour l'égouttage et l'exprimage, puis 1/2 minute temps d'arrêt, 3 minutes 1/2 pour le lavage 1 minute temps d'arrêt. La machine se débraye d'elle-même et un timbre avertisseur indique la fin de l'opération.

Il faut donc 8 minutes de marche. L'ouvrier met 2 minutes pour dégarnir la machine et 5 minutes pour regarnir, de sorte qu'il faut environ 1/4 d'heure pour faire une opération de 3 kilogrammes. Par heure la production est de 12 kilogrammes et 120 kilogrammes au maximum par journée de 10 heures avec un homme et un aide pour préparer les écheveaux.

Pour recueillir le plus de soude caustique possible, on place un rouleau exprimeur R qui vient s'appuyer sur le rouleau C et force l'excès de lessive à s'écouler dans la gouttière R. Un dispositif automatique permet de recueillir les premières eaux de lavage qui passent et qui marquent environ 2° Bé ; il est facilement réglable et il peut fonctionner soit la première 1/2 minute ou la première minute de lavage.

D'autre systèmes de machines comportent plusieurs guindres (machine Dolder) répartis sur la surface d'un large plateau qui, tout en les entraînant dans un mouvement de rotation autour de son axe, sont animés d'un mouvement indépendant donnant la tension. L'ouvrier n'a qu'à dégarnir et regarnir le système qui se présente devant lui à tour de rôle ; l'opération complète de mercerisage et lavage s'effectuant pendant une rotation de plateau.

Ce système, très robuste et très coûteux, ne permet pas, en cours de marche, de varier la longueur à donner et, par conséquent, il est impossible de donner la surtension nécessaire à la beauté du brillant.

Une foule d'autres systèmes ont encore été brevetés, la plupart résident toujours sur une différence dans le mécanisme automatique, le principe restant toujours le même.

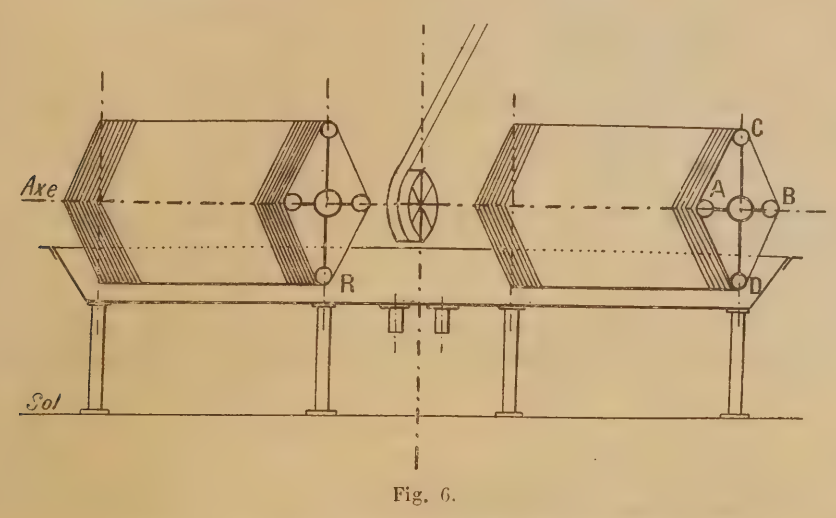


Fig. 6.

Schéma de machine à merceriser, système de tension astatique.

2° *Machines automatiques dynamiques.* — Quelques machines de cette catégorie sont basées sur le principe de la presse hydraulique pour produire l'extension de l'écheveau.

Les guindres mobiles A et B sont situés à l'extrémité du piston d'une presse hydraulique ; ils sont encore animés d'un mouvement de rotation autour de l'axe *xy*. Les deux guindres fixes C et D trempent dans le réservoir R qui peut contenir tour à tour la lessive caustique ou l'eau de lavage. Les écheveaux étant disposés, on introduit la lessive caustique dans le réservoir en même temps que le piston s'abaisse peu à peu pour laisser à l'écheveau la faculté de se rétrécir par l'action mercerisante.

Ce rétrécissement obtenu, on vide le réservoir R, puis le travail d'extension commence ; les écheveaux sont entraînés en même temps d'un mouvement de rotation autour des guindres-rouleaux. Lorsque le piston est arrivé à la hauteur voulue, le lavage des cotons commence, en même temps qu'on donne encore une légère surtension, en faisant agir doucement le piston. Il faut autant que possible donner les premiers lavages à l'eau tiède pour conserver l'élasticité maximum des fils et leur permettre de s'allonger légèrement sans rupture.

De cette façon, et le mouvement étant très doux, il y a beaucoup moins de fils cassés ; en outre, l'extension se produit dans toutes les parties du fil, puisque celui-ci est en même temps animé d'un mouvement de rotation, entraîné par les guindres rouleaux. Le mercerisage ainsi obtenu est de toute beauté.

Cette machine fonctionne automatiquement, c'est-à-dire que les passages en lessive, égouttage, lavages, etc. sont réglés mécaniquement. La circulation des lessives caustiques également.

Un autre genre de machine produit l'extension à l'aide d'une puissante vis à filet carré.

Les cotons sont imprégnés en lessives caustiques par injections à l'aide de tubes percés de trous ; les lavages s'exécutent également de cette façon. Des tuyaux *f' t'* amènent respectivement les lessives caustiques et l'eau.

Les guindres étant rapprochées, on garnit la machine ; puis on fait arriver la lessive caustique par le tuyau ; elle injecte les cotons régulièrement. Ceux-ci étant animés d'un mouvement de lissage, le rétrécissement s'opère. Lorsqu'il est maximum, que la soude a bien pénétré complètement et que la fibre est suffisamment gonflée, on exprime l'excès soit à l'aide de rouleaux compresseurs, ou bien à l'aide d'une aspiration produite par un ajutage (système David). On peut alors procéder aux lavages en même temps qu'à l'opération mécanique de l'étirage.

On constate, à l'aspect uniformément translucide qu'elle acquiert, si la fibre est bien pénétrée.

La force à développer pour produire le travail d'extension est considérable ; je soumets ci-dessous quelques essais dynamométriques ayant rapport à cette opération.

Premier essai dynamométrique

Sur du coton Louisiane mouliné.	214	
Echeveau de 1 000 mètres de fil. Poids écru	70	gr.
Longueur extérieure de l'écheveau écru	0,68	m.

Passé en lessive caustique à 21° Bé. Température de 12° C. pendant 2 minutes, bien exprimé entre deux rouleaux.

Longueur après passage		0,54 m.
Raccourcissement	0,68 — 0,54 =	0,14 »
Lessive absorbée pour 70 mètres		100 cc.

1° Force nécessaire pour ramener l'écheveau à la longueur de 0,65 m. pendant l'arrosage = 171 kilogrammes.

Travail absorbé	171 kil. × 0,11 m. =	18,81 kil.

2° Force nécessaire pour ramener l'écheveau à sa longueur primitive 0,68 m. pendant l'arrosage = 228 kilogrammes.

Travail absorbé	228 kil. × 0,14 m. =	32 kil.

Ainsi le travail des 3 centimètres derniers à regagner ont absorbé à eux seuls presque autant de travail que les premiers 11 centimètres, mais le brillant résultant est très prononcé.

Deuxième essai dynamométrique

Coton Louisiane mouliné	214
Echeveau de 100 mètres de fil. Poids écru	70 gr.
Longueur extérieure de l'écheveau écru	0,68 m.
Passé en lessive caustique à	36° Bé

Passé en lessive caustique à 36°Bé. Température 12°C. pendant 5 minutes, bien exprimé après passage entre les rouleaux.

Longueur après passage		0,51 m.
Raccourcissement	0,68 m. — 0,51	0,17 m.
Lessive absorbée		100 cc.
Force nécessaire pour ramener l'écheveau à sa longueur		228 kil.
Travail dépensé		32 »

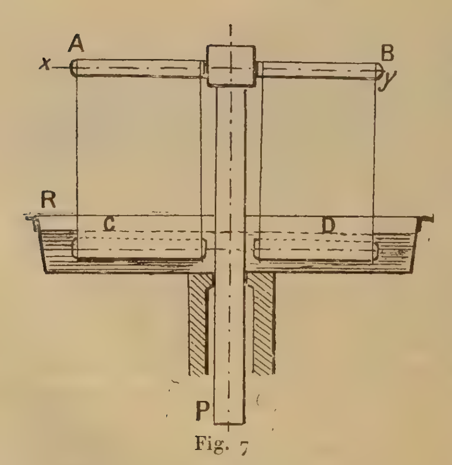


Fig. 7

Avec des lessives à 21° Bé ou à 36° Bé, le travail d'étirage reste le même ; mais le brillant obtenu avec de la lessive à 36° Bé est supérieur.

De ces essais, nous pouvons tirer les chiffres suivantes pour les cotons Louisiane-moulines 2 fils 14.

1° *Soude absorbée.* — Pour 1 kilogramme de coton, nous avons après exprimage : soude caustique absorbée environ 1 litre 1/2 de lessive à 36° Bé (contenant 30 °/₀ NaOH) soit environ 0,500 kil. de soude en plaques par 1 kilogramme de coton.

2° *Travail dépensé.* — Pour 1 kilogramme de coton, il faudra une force de 3 257 kilogrammes pour les ramener à leur longueur primitive donnant un travail de 457 kilogrammes.

En admettant qu'il faille 1 minute pour le travail de l'étirage, la force nécessaire par kilogramme de coton correspond donc à 7,6 kil. par seconde ou 1/10 de cheval-vapeur. Avec une puissance de 1 cheval-vapeur, on peut procéder à la fois à l'étirage de 10 kilogrammes de coton, en admettant qu'il n'y ait aucune perte par les organes de la machine.

3° *Machines automatiques dynamo-statiques.* — Ce système de machine est une combinaison des deux types précédents où un mécanisme spécial produit, au moment propice, le travail consécutif de distention et d'extension.

Elles fonctionnent de la façon suivante : Les cotons étant disposés sur les guindres, on donne la tension nécessaire au mercerisage habituel sous tension ; on fait arriver la lessive caustique mercerisante dont l'action dure environ 2 minutes. On exprime pendant 1 minute environ, puis on laisse les cotons se distendre en rapprochant les guindres ; le raccourcissement a lieu. On ramène alors à la longueur primitive en tendant à nouveau ; pendant ce temps, les cotons sont constamment animés de leur mouvement de lissage continu par l'entraînement des rouleaux-

guindres, de sorte que l'extension se répartit uniformément sur toutes les parties des fils. On répète ce travail trois fois de suite en général, puis on commence le lavage ; à ce moment on donne une légère surtension de 1 centimètre à 15 millimètres dépassant la longueur de l'écheveau, on lave à fond, on dégarnit la machine et on acidule de suite pour qu'il n'y ait pas rétrécissement.

Le brillant obtenu dans ce cas est aussi beau que par le procédé des machines de la deuxième catégorie.

Ces trois catégories de machines donnent actuellement les diverses opérations mécaniques nécessaires pour l'obtention d'un beau brillant. Dans quelques systèmes les distentes et extensions successives sont obtenues à l'aide de deux rouleaux mobiles CD, qui peuvent se rapprocher ou s'éloigner sur la verticale CD et produire ainsi le travail demandé. La force employée dans ces conditions est moins grande et le résultat obtenu est meilleur, car le mouvement est plus doux.

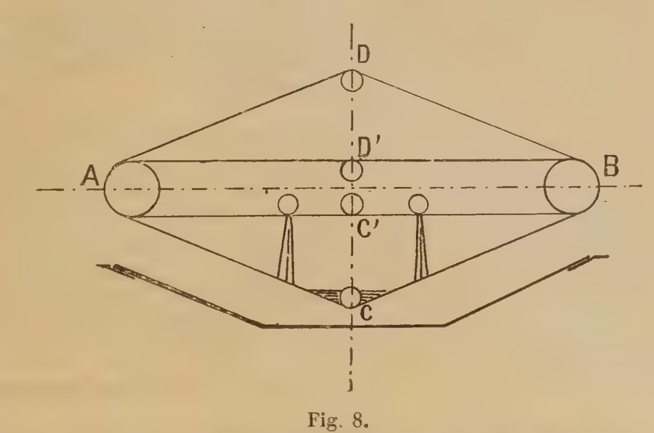


Fig. 8.

Nous terminerons ici les données générales sur les divers systèmes de machines à merceriser, renvoyant pour les détails aux nombreux brevets qui ont été pris à ce sujet.

Mercerisage des fils en filature pendant la mise en écheveaux

Les cotons filés sortant des machines à retordre et mis en bobines doivent, pour les opérations de la teinture, être remis en écheveaux. Le fil de la bobine se déroule et vient s'enrouler sur une tournette, comme le montre la figure ci-contre. Pendant cette opération nécessaire, on peut arriver à donner un mercerisage très beau en opérant sur chaque fil séparément. Les métiers à devider sont disposés en conséquence et la force de tension est calculée et réglée par un mécanisme spécial.

Voici ci-dessous le principe de ce métier à devider-merceriser.

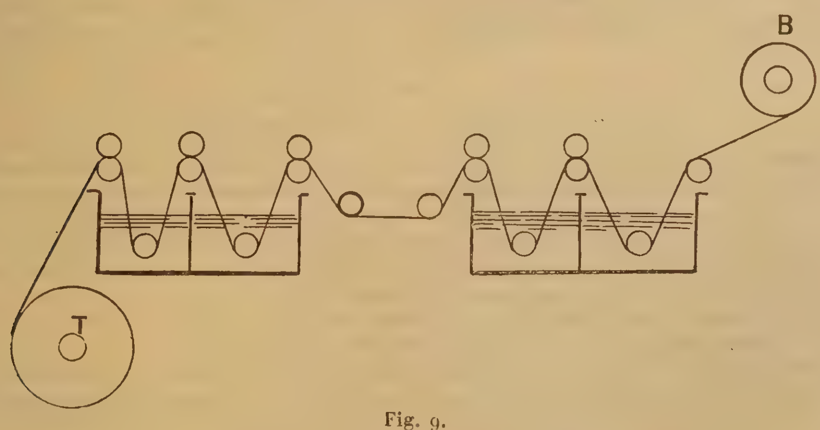


Fig. 9.
Schéma pour le mercerisage des fils.

Les fils se déroulent de la bobine puis viennent successivement passer dans des augets régnant sur toute la longueur du métier à devider ; 1° dans un auget où le fil se mouille dans un bain de sulforicinate de soude ; il s'exprime entre des petits rouleaux et passe ensuite dans l'auget à lessive caustique, où il se mercerise en se raccourcissant. L'excès de lessive est exprimé par un rouleau. Dans l'espace suivant, l'étirage du fil se produit sous l'effort d'autres rouleaux-tenseurs que l'on règle à volonté. Le lavage s'opère dans un auget et l'acidage à l'acide acétique, dans un autre, toujours sous la tension réglée. Le fil est exprimé et s'enroule autour d'un tambour à circulation de vapeur, où il se sèche en même temps que l'écheveau se forme.

Les fils ainsi mercerisés par éléments donnent un brillant absolument supérieur ; on rehausse encore l'éclat de ce brillant par un gazage final.

A cet effet, l'écheveau remis en bobine est disposé sur la machine à gazer où l'opération s'exécute. On obtient ainsi un résultat de toute beauté ; les fils acquièrent absolument la souplesse et le brillant soyeux de belle qualité.

Remarque. — Quelques brevets indiquent des procédés de mercerisage en floches ou rubans de carde. Il est difficile d'obtenir un brillant aussi beau, même après filature, car l'étirage ne peut être donné d'une façon aussi pratique que lorsque les fils sont formés et retordus.

On est parvenu dans ces derniers temps, à merceriser les fils simples, mais l'opération n'est pas encore industrielle.

Lorsque les cotons sont mercerisés, lavés, acidés et rincés, on les essore fortement et on les sèche. Il est utile, pour la conservation d'un beau brillant, de sécher les fils à l'état tendu ; à cet effet, on peut faire usage de deux systèmes, des perches d'étendage ou de machines à sécher comportant un dispositif permettant de réaliser ce séchage.

Les cotons secs sont passés finalement à la machine à gazer qui leur donne le dernier apprêt final. La souplesse des fils est augmentée et le brillant prend une intensité incomparable qu'aucun autre travail ne peut réaliser aussi pratiquement.

Quelquefois les fils sont passés à la machine à laminer pour obtenir des articles spéciaux pour bonnetterie.

Teinture des cotons mercerisés

Dans la teinture des cotons mercerisés, il faut observer certaines précautions pour conserver le brillant et même l'exalter au besoin.

1° C'est ainsi qu'il est nécessaire de faire un choix parmi les colorants diamines ou directs. Il faut surtout, en règle générale, employer les plus solubles, c'est-à-dire ceux qui ne se précipitent que difficilement par addition de sulfate de soude ou par refroidissement. (Les colorants peu solubles se précipitant dans un état moléculaire trop condensé et se déposent en général en trop grande quantité à la surface des fibres). Il faut que ce précipité soit aussi transparent que possible pour permettre au brillant de se conserver dans toute son intensité.

Des expériences pratiques avec les divers colorants sont les seuls moyens sûrs de sélectionner les plus favorables.

2° Pendant la teinture, on peut rehausser encore l'éclat du mercerisage par l'addition au bain de composés savonneux ou huileux ; c'est ainsi que les huiles de pétrole tournantes et quelques savons neutres spéciaux donnent des résultats supérieurs au point de vue de la souplesse des fibres et de leur brillant.

3° Le craquant de la soie se donne à la facon habituelle. après léger savonnage, avec des solutions d'acide acétique, ou tartrique, ou lactique, ou borique, etc. ; il y a une foule de liquides acides employés à cet effet.

Examen du brillant des cotons mercerisés

Si on veut examiner, par comparaison, deux écheveaux de cotons mercerisés et comparer leur brillant, il y a des conditions spéciales très importantes à observer, pour juger avec compétence.

Il faut, en premier lieu, se placer invariablement de façon que la lumière frappe directement les fibres et vienne, par réflexion, impressionner la rétine. On doit donc toujours, autant que possible, examiner les échantillons dans une salle éclairée et d'un seul côté à la fois jamais ne les examiner au dehors ni dans des salles où la lumière arrive de tous les côtés. On observerait dans ce cas, en même temps les rayons incidents et les rayons réfléchis.

2° Il faut, dans cette salle, se placer naturellement, de façon à tourner le dos au jour et présenter devant soi les échantillons. De cette manière, on reçoit uniquement les rayons réfléchis par les échantillons, le plus brillant étant celui qui réfléchit le plus : notre rétine a ainsi la sensation comparée.

En aucun cas on ne doit examiner les échantillons en se plaçant face au jour et les présentant devant soi, car le brillant disparaît absolument. Non seulement il ne saurait être comparé, mais la soie elle-même, ainsi présentée perd tout brillant.

Mercerisage des tissus

Il s'effectue d'une façon analogue sur des machines spéciales (rames merceriseuses), qui maintiennent le tissu tendu pendant l'action du bain de soude caustique. La vitesse de la rame est réglée de façon à obtenir une durée mercerisante nécessaire. Quelques industriels préfèrent opé-

rer à froid, 0° C. et même au-dessous de 0° C., avec le concours d'une machine de réfrigération spéciale et annexée à la rame.

L'action des lessives caustiques est immédiate, une racle enlève l'excès et un lavage à l'eau enlevant les lessives dont les tissus sont imprégnés termine l'opération. — Quelques auteurs passent en acide ou eau acidulée d'acide sulfurique immédiatement après les lavages. En tout cas, les tissus sont lavés à fond, à l'eau, après ces opérations et on peut les sécher ou leur faire subir les opérations de teinture, calandrage, etc., qu'ils nécessitent.

On peut obtenir des effets soyeux moirés du plus beau brillant avec des calandres spéciales chauffées.

Gazage des tissus mercerisés et teints

Ce que nous avons dit plus haut au sujet du gazage des écheveaux de coton mercerisés et teints pour terminer les opérations et donner un brillant maximum et un toucher absolument soyeux, s'applique également d'une façon remarquable aux tissus de coton après mercerisage et teinture. C'est l'opération finale donnant au tissu de coton l'apparence d'un tissu de soie. Dans ce cas même, le prix de revient du gazage de l'étoffe est bien plus faible que le gazage sur écheveaux, et peut être rémunérateur, vu la qualité donnée au tissu. Les machine à flamber que l'on peut employer se trouvent dans l'industrie. Tous les petits filaments de coton qui, dans l'opération de mercerisage, n'ont pas subi l'action utile, sont brulés ; il reste donc une surface bien lisse et bien polie du tissu mercerisé.

Examen des tissus mercerisés

Les remarques précédentes que nous avons indiquées au sujet de l'examen des cotons filés mercerisés, s'appliquent en tous points aux tissus. Pour comparer le brillant de deux tissus, il est nécessaire de se placer dans les conditions de lumière que nous avons indiquées plus haut, c'est-à-dire les observer par réflexion. Il faut faire choix d'une salle ou d'un endroit éclairé ne recevant la lumière que d'un seul côté, pour pouvoir placer le tissu dans les conditions requises pour l'observation.

Le craquant sur tissu se donne également au moyen des acides tartrique, lactique, borique, etc. ; toutes ces conditions réunies, le tissu de coton ainsi préparé a le brillant et le froufrou de la soie.

Mercerisage de la ramie

Les indications précédentes, concernant le mercerisage des cotons, s'appliquent également au mercerisage de la ramie.

En général, on obtient des résultats meilleurs en opérant sur l'espèce « Tenacissima » qui donne des fibres plus douces, plus résistantes et plus fines.

Le débouillage et le blanchiment s'exécutent comme nous l'avons vu pour le coton, en tenant compte de mener ces opérations plus doucement. Le débouillage s'opère avec des lessives de sodoxyline à 0°,5 ou 1° Bé et 1 ou 2 % d'huile pour blanchiment.

Le chlorage avec des liqueurs de chlorure de soude à 0°,5 chlorométriques (le cas échéant).

Le mercerisage devra toujours s'effectuer à l'état tendu, sans aucune autre opération mécanique, c'est-à-dire sans travail de distente ou d'extension, ce qui feutrerait les fibres.

Il donne, en général, des fibres rigides ; pour les obtenir avec la souplesse voulue, il faut avoir soin d'opérer les lavages à l'eau douce, sans acidage. On termine par un passage dans une émulsion d'huile de naphtéine (huile de pétrole tournante) qui contribue dans une large mesure à assouplir les fibres ; on rince à l'eau douce et on sèche.

On termine l'opération par un chevillage énergique (travail mécanique) qui donne aux fibres toute la souplesse voulue.

La teinture de la ramie mercerisée s'opère sur bain alcalin d'huile sulfoléine et d'huile de naphtéine avec les colorants diamines habituellement employés dans la teinture du coton.

Les fils ou tissus de ramie mercerisés sont d'un brillant supérieur au brillant obtenu sur coton ; la différence de brillant de ces textiles se conserve après mercerisage.

Nous terminerons en donnant un aperçu général de l'installation et du prix de revient du mercerisage.

Installation pour le mercerisage (cotons filés)

D'après ce qui précède, une installation pour le mercerisage comprendra :

1° *Une machine à merceriser* ;
2° *Un réservoir aux lessives caustiques à* 36° Bé (Réservoir supérieur) ;
3° *Un réservoir aux lessives caustiques à* 36° Bé (Réservoir inférieur) ;
4° *Une pompe centrifuge pour l'élévation des lessives* ;
5° *Un réservoir inférieur pour recueillir les premières eaux de lavages* (*petites lessives à* 2° *ou* 4° Bé) ;
6° *Une pompe centrifuge pour élever les eaux dans le réservoir des lessives pour le débouillage* ;
7° *Une barque pour l'acidage des cotons après mercerisage* ;
8° *Enfin plusieurs chevilles pour la manutention des cotons et leur préparation.*

Je n'indique pas le réservoir à *eau douce* qui peut être celui de l'usine, l'atelier du mercerisage étant alimenté par une conduite spéciale.

Prix de revient des matières premières pour le mercerisage

Débouillage. — Nota : Il n'y a pas lieu ici, de compter la dépense en soude caustique, car les petites eaux (premières eaux de lavage du mercerisage (suffisent amplement comme consommation du débouillage.

Nous aurons donc simplement :

Pour 1 000 kilogrammes de coton :

1° Soude caustique	»
2° Huile pour débouillage	19 fr. 25
Total	19 fr. 25

Mercerisage. — Dans les meilleures machines, on compte environ qu'il faut 1 kilogramme de soude caustique en plaques à 70/72 par kilogramme de coton mercerisé. Avec le système de machine astatique, on peut abaisser cette consommation à environ 2 litres de lessives caustiques à 36 Bé, par kilogramme de coton ; soit 0,600 kgr par kilogramme de coton.

Si donc on prend le maximum, on aura :

Pour 1 000 kilogrammes de coton :

1° Soude caustique en plaques à 70/72, 600 kil. à 35 fr. les 100 kil.	210 fr. 00
2° Vapeur (1 000 kilogrammes charbon)	40 fr. 00
Total	250 fr. 00

Acidage. — Pour 1 000 kilogrammes de coton, il faut environ 3 000 litres d'eau acidulée contenant $15 \times 3 = 45$ kilogrammes environ d'acide sulfurique à 66° Bé.

Prix 9 fr. 50 les 100 kilogrammes	4 fr. 50
Total pour 1 000 kilogrammes de coton	273 fr. 75

D'où le prix des matières premières par kilogramme de coton mercerisé ressort environ à 27 fr. 50.

Main-d'œuvre. — Il faut un homme et un aide pour 100 kilogrammes par journée de 10 heures.

Un homme	5 fr. 00
Un aide	3 fr. 00
Total	8 fr. 00

Amortissement sur 5 000 francs pendant 10 ans	2 fr. 00	par jour
Intérêt à 5 %	1 fr. 00	»
Entretien	1 fr. 00	»
Frais généraux. Imprévus	2 fr. 00	»

Total général aux 100 kilogrammes de coton mercerisés 31 fr. 50.

EXPLOSIFS

Un appareil pour l'analyse des phénomènes chimiques produisant un dégagement gazeux et son application à l'étude de la décomposition progressive des nitrocelluloses

Par **M. A. Mittasch**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 929)

On a appliqué depuis quelque temps avec succès en chimie les appareils d'enregistrement automatique des phénomènes, utilisés depuis longtemps en météorologie et en physiologie. Nous ne citerons comme exemples que les études d'Ostwald sur la dissolution du chrôme dans les acides (*Zeits. f. phys. Ch.*, **35**, 33 et 204), de Flemming sur la vitesse de coagulation de la silice colloïdale (*Zeits. f. phys. Ch.*, **41**, 427) et de von Pickart sur l'influence des substances étrangères sur la vitesse de cristallisation (*Zeits. f. ph. Ch.*, **42**, 17). Il n'est pas douteux qu'on adopte toujours de plus en plus ce procédé d'étude pour les recherches de cinétique chimique. Il offre une économie de temps et de travail et permet de déterminer la marche d'une réaction plus exactement que lorsqu'on effectue des séries de mesures indépendantes.

Nous allons décrire un appareil approprié à l'étude des réactions qui donnent lieu à une production de gaz et nous donnerons comme exemple son application à l'analyse de la décomposition lente des nitrocelluloses.

Appareil

Le récipient où s'effectue la décomposition est une éprouvette en verre de 6 à 8 centimètres cubes de capacité, fermée par un bouchon de verre auquel est soudé un tube capillaire pouvant être relié à l'appareil enregistreur. Cette éprouvette est insérée dans un vase formant thermostat ; le thermostat est à doubles parois, il renferme de l'aniline comme liquide thermométrique et forme bain d'air autour du récipient où s'effectue la décomposition. Le tout est placé dans un double cylindre en tôle qui forme bain d'air et qu'on chauffe avec un bec Bunsen relié au thermostat. L'enregistreur est constitué essentiellement comme il suit :

Un tube réservoir en V renferme une quantité d'un liquide quelconque telle qu'il remplisse à moitié chaque branche. L'une des branches est étirée de façon à constituer un réservoir fermé d'une part par le ménisque du liquide et relié d'autre part à l'appareil où s'effectue la décomposition. Dans la seconde branche du tube en V on installe un flotteur maintenu par un fil passant sur une poulie, l'extrémité libre du fil est munie d'un poids servant à équilibrer le flotteur. Enfin ce fil porte une plume qui inscrit sur une planche mobile devant elle les variations du volume gazeux renfermé dans le réservoir.

La conductibilité calorifique des diverses enveloppes du tube à décomposition étant peu élevée et l'appareil ne comportant pas d'agitateur, la constance de la température n'est pas absolue. Néanmoins les variations observées n'ont été que d'une fraction de degré pendant toute une journée, ce qui assure une précision bien suffisante aux courbes.

Il faut un certain temps avant que le tube à décomposition ait pris la température du milieu, — un quart d'heure environ. Il faut prendre soin de l'introduire avec précaution dans le thermostat, de façon que le refroidissement brusque qu'il pourrait occasionner ne provoque pas le déréglement de l'appareil. La meilleur façon d'opérer consiste à suspendre le tube à une ficelle enroulée sur un cylindre qu'on fait tourner lentement, on le fait ainsi descendre peu à peu.

Si l'on veut effectuer l'analyse des gaz formés on peut ne pas relier directement le tube à décomposition au tube en V ; on intercale entre ces deux appareils un flacon tubulé renfermant de l'huile de vaseline, au fur et à mesure de la formation du gaz le liquide est chassé par lui dans le tube en V.

Mode expérimental

Le procédé que nous employons consiste à noter d'une façon continue l'accroissement du volume des gaz dégagés par la nitrocellulose portée à une température déterminée. Dans notre appareil une variation de 1 centimètre dans la hauteur du flotteur correspondait à une variation de volume gazeux de 1,8 cm^3 environ. Mais, au début, le gaz est dans le réservoir, sous la pression atmosphérique. Dès ce moment il est sous la pression atmosphérique augmentée de la différence de hauteur des deux ménisques du liquide dans les deux branches du tube en V. Pour la hauteur maximum du flotteur cette différence était de 25 centimètres. Comme nous employons de l'huile de paraffine, cela ne correspond pas tout à fait à 2 centimètres de mercure. On n'a donc pas effectué de correction des courbes qui devraient être un peu plus élevées à leur extrémité, car les variations atmosphériques et thermiques correspondent à des erreurs presque du même ordre. Nous ne pouvions du reste, dans ces essais préliminaires d'un caractère de comparaison qualitative, tendre à une précision supérieure à 1-2 $^0/_0$.

Le point de départ de la décomposition n'est pas très exactement déterminé, car l'équilibre de température entre la chambre de réaction et le thermostat ne s'établit que lentement. En règle générale on ne réunissait le tube à décomposition à l'enregistreur qu'une fois que l'on jugeait, d'après la marche du thermostat, que l'équilibre était atteint. La courbe ainsi obtenue présentait déjà souvent, à son début,

une inclinaison prononcée qu'il faut attribuer à la dilatation du gaz renfermé dans la chambre à réaction ; ce n'est alors qu'ensuite que la courbe représente la décomposition de la nitrocellulose. Mais comme au début le dégagement des gaz est, en général très lent, la fixation du point de départ est peu importante.

Par suite de la méthode employée la chambre à réaction renferme une certaine quantité d'air atmosphérique qui n'est chassé que peu à peu par les gaz qui se forment. Il en résulte une certaine complication, bien que, d'autre part, les phénomènes qui se produisent dans les magasins à nitrocellulose soient plus exactement reproduits. L'oxyde d'azote étant un des produits les plus importants de la décomposition, il est bon de conserver dans le réservoir le résidu gazeux de l'expérience précédente. S'il y avait trop d'air, l'oxyde d'azote réagirait sur l'oxygène pour donner du peroxyde, ce qui aurait pour conséquence la production d'un volume gazeux ne correspondant pas à la décomposition.

Avant d'effectuer une expérience on nettoyait et desséchait toujours soigneusement la chambre à réaction (à moins que le contraire ne soit spécialement indiqué). On introduisait une petite quantité de nitrocellulose pesée (le plus souvent 0,120 gr. dégageant au maximum 40 centimètres cubes de produits gazeux) et on la mélangeait, à l'aide d'une spatule de platine, avec un corps inerte. On employait en général du sable traité plusieurs fois à l'eau régale puis lavé à fond. On trouvera plus loin d'autres indications sur ce point.

La chambre à réaction, en général partiellement occupée seulement par le mélange, était alors remplie du corps inerte choisi. On la fermait puis on l'introduisait lentement dans le bain d'air. On mettait alors en marche le mouvement d'horlogerie actionnant la planche mobile. On installait le flotteur et le style puis, au bout d'un quart d'heure environ, on établissait la communication entre la chambre à décomposition et l'enregistreur.

Une fois l'essai terminé — la décomposition totale de la nitrocellulose à 150° demande environ un jour — on séparait la chambre de l'enregistreur et notait à nouveau la température de l'étuve.

En amenant la planche mobile toujours au même point, on peut inscrire plusieurs courbes sur la même feuille. Il est néanmoins difficile de faire coïncider exactement les points de départ. Les courbes données ci-dessous sont des copies rapportées à la même origine.

Le maniement de l'appareil ne présente aucune difficulté une fois qu'on s'est procuré des styles convenables et qu'on a bien établi la température. Nous n'avons jamais observé de réaction explosive avec les composés inertes ajoutés.

Généralités sur la marche de la réaction

La décomposition lente de la nitrocellulose aux températures moyennes a été étudiée surtout par W. Will (*Zeits. für ang. Ch.*, **1901**, 743 et 774). Elle se distingue de la décomposition explosive par le fait qu'il subsiste un résidu charbonneux solide. Alors qu'aux températures élevées la nitrocellulose se résout brusquement en gaz et vapeurs, elle se colore lentement aux températures moyennes, passe du jaune au gris brun et laisse finalement, au bout d'un temps suffisant, un résidu floconneux noir.

Le produit partiellement décomposé après plusieurs heures de chauffe à 130° est très différent en apparence du produit initial, il semble au moins si mélangé avec les produits de décomposition qu'on peut croire que la substance non encore décomposée change constamment de propriétés au cours de l'expérience. On ne peut donc s'attendre à ce que les produits de la décomposition soient identiques au début et à la fin.

Sans approfondir cette question nous chercherons à étudier d'un peu près les phénomènes qui se produisent. Dans ce but nous supposerons des particules distinctes, de forme quelconque séparées les unes des autres par de l'air.

Sous l'influence d'une élévation de température les particules commencent à émettre, par leur surface, des produits gazeux, ceux-ci se mélangent peu à peu à l'air environnant en raison de la diffusion et de leur pression plus élevée. Plus le processus de décomposition avance, plus la masse devient pulvérulente, tandis que, d'autre part, le milieu gazeux subit des modifications profondes.

On ne peut admettre, *a priori*, que ce changement du milieu gazeux soit sans influence sur la marche de la réaction. Si la substance elle-même, si le milieu ne se modifiaient, on serait en droit de s'attendre à ce que la quantité de produits gazeux formés soit proportionnelle à la quantité de nitrocellulose non décomposée

$$\frac{dm}{dt} = km,$$

dans cette formule dm représente la quantité de nitrocellulose décomposée pendant le temps dt, k est un facteur constant qui représente la vitesse de réaction.

Ce cas peut se vérifier approximativement au début de la réaction, surtout si, comme le fait Will, on chasse les gaz formés par un courant d'acide carbonique, éliminant ainsi leur influence catalytique. Or il résulte des expériences de Will qu'en utilisant les nitrocelluloses « stables » et en les décomposant de façon à dégager les 0/4 de leur azote, les quantités de gaz formés dans des temps égaux sont égales. D'après l'équation précédente elles devraient diminuer à mesure que la décomposition s'avance. Cette équation ne s'applique donc pas à ce cas qui est plus compliqué.

C'est surtout ce qui se passe lorsque — comme dans mes expériences — on ne prend pas soin de chasser immédiatement les produits gazeux formés et qu'on fait entrer en jeu des corps inertes. Non seulement on éloigne plus ainsi les unes des autres les particules de nitrocellulose, mais encore on peut modifier ainsi complétement la marche de la réaction par des influences catalytiques ou chimiques.

Mes essais ont porté sur des additions de corps inertes dont on peut admettre quelques uns sont de

nature absolument indifférentes. Mais il était intéressant d'étudier aussi des composés pouvant influer sur la marche des réactions. Notons enfin que l'influence des gaz formés varie avec le moment où ils ont été produits, puisque leur nature change au cours de la réaction. Il faudrait donc pour des recherches exactes, analyser aussi les gaz à des époques différentes.

Résultats expérimentaux

Mes résultats concordent avec ceux, obtenus par une voie différente, de Will en ce qui concerne la décomposition de la nitrocellulose à 130°-140°. Comme les courbes ci-dessous le montrent, le dégagement gazeux est lent au début, il augmente ensuite graduellement, ce qui correspond à une accélération de la vitesse de décomposition, puis à la fin de la réaction il cesse assez brusquement. (Potilitzin a observé un phénomène analogue pour la décomposition des chlorates. *J. Russ. Ges.*, **1887**, 339 et **1888**, 591). La nature du corps inerte ajouté et le degré de dilution de la nitrocellulose dans celui-ci ne ne sont pas sans importance. Une faible addition de composé étranger peut ou non modifier sensiblement l'allure des courbes de décomposition.

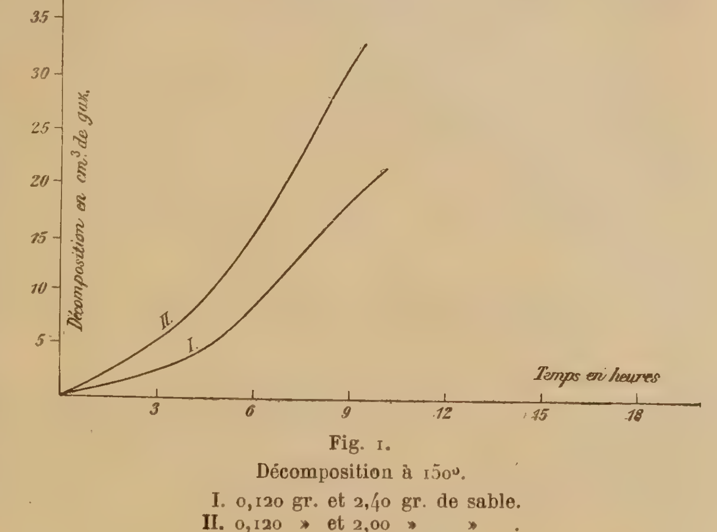


Fig. 1.
Décomposition à 150°.
I. 0,120 gr. et 2,40 gr. de sable.
II. 0,120 » et 2,00 » » .

Dans la figure 1 les courbes I et II montrent deux réactions qui se sont effectuées, après une période de départ, à peu près avec une vitesse constante de décomposition. On peut en conclure que, dans la période initiale, cette décomposition dépendait de la quantité de substance employée. Mais l'allure générale de la courbe indique une réaction favorisée par la présence des produits de décomposition.

La décomposition de la nitrocellulose est donc une réaction catalytique, c'est une autocatalyse puisque l'agent actif provient de la substance même qui se décompose. Mais ces produits sont-ils les composés gazeux ou les composés solides formés, ou tous deux ? Il faut aussi considérer que la matière initiale elle-même s'altère au cours de la réaction : l'exemple est donc un peu différent de l'autocatalyse.

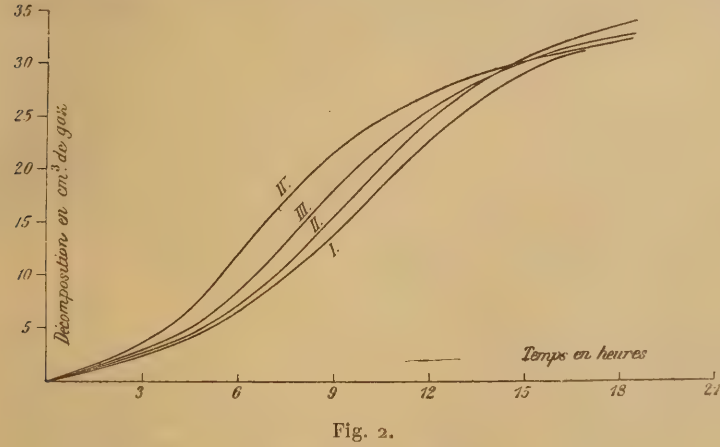


Fig. 2.
Influence de la dilution.
0,12 gr. avec I. 12,0 gr. de sable.
II. 6,0 » » .
III. 2,4 » » .
IV. 0,6 » » .

La figure 6 montre l'influence de la dilution dans un composé inerte. De l'action favorisante que nous avons attribuée aux produits de décomposition, on peut conclure que plus ces produits seront répartis dans un grand volume, moins leur action sera énergique. C'est en effet ce que montrent les courbes obtenues pour le début et le milieu de la réaction. Le fait que ces courbes ne se terminent pas exactement au même point n'a rien d'étonnant si l'on tient compte de la difficulté qu'il y a à obtenir des conditions expérimentales rigoureusement identiques. Disons cependant que les essais ont été effectués avec des échantillons identiques de nitrocellulose et de sable et que le récipient était chaque fois nettoyé à fond.

Les courbes de la figure 3 montrent que ce nettoyage présente une grande importance. Bien que pour la courbe II on n'ait employé que très peu plus de substance que pour la courbe I, on constate cependant une accélération notable de la vitesse de décomposition. Celle-ci peut s'expliquer par la présence de résidus de l'opération précédente.

Dans les expériences représentées par la figure 4, on a mélangé à dessein une partie du résidu char-

bonneux au nouveau mélange. On observe également que la décomposition est favorisée de ce chef, sans pouvoir dire si ce phénomène est dû au résidu lui-même ou au gaz dont il est saturé.

Les figures 5 et 6 montrent combien le sable influe différemment suivant son mode de traitement. En ordonnant les courbes d'après les vitesses de décomposition décroissantes on trouve la série suivante :

1) Sable ordinaire additionné de produits de la réaction.

2) Sable traité à l'eau régale, lavé et séché à 110°.

3) Sable ordinaire.

4) Sable purifié comme ci-dessus et longtemps porté au rouge.

5) Sable ordinaire longtemps porté au rouge.

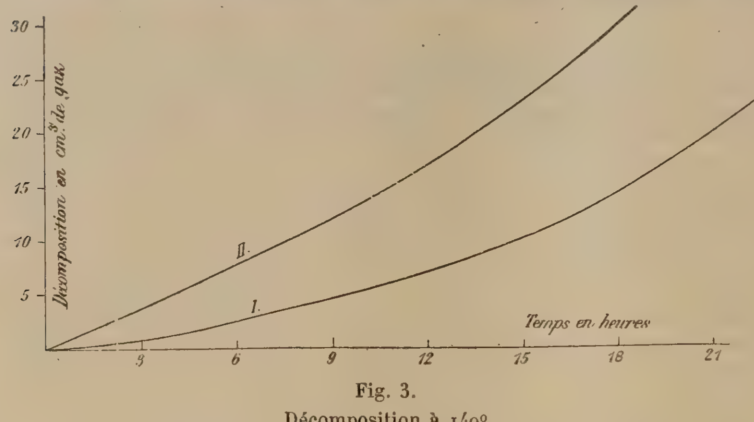


Fig. 3.

Décomposition à 140°.

I. 0,250 gr. et 2,50 gr. de sable ; récipient très propre.
II. 0,300 » et 3,00 » » ; » peu » .

Il semble contradictoire au premier abord que le sable ordinaire ait moins d'influence que le sable purifié. Mais si le sable n'a pas été calciné, on peut admettre qu'il renferme encore des traces d'acide qui favorisent la réaction (Cf. Ostwald *Lehrb. der allg. Ch.*, II, **2**, 268). Dans le cas du sable calciné, il est probable que le sable brut donne, par calcination, une certaine proportion de produits basiques, que ne peut renfermer le sable traité à l'acide. En tous cas c'est ce dernier qui correspond le mieux au type du corps inerte ; c'est aussi lui qui a donné les résultats les plus concordants dans des essais parallèles.

Nous avons étudié quelques autres corps inertes (*fig.* 7) ; le quartz pulvérisé, calciné ou non, le kieselguhr calciné ou non, le marbre pulvérisé et la chaux.

On ne peut guère expliquer pourquoi le quart calciné accélère plus la réaction que le quartz brut, ni pourquoi les deux courbes obtenues avec le premier de ces produits sont sensiblement écartées l'une de l'autre. Il est aussi surprenant de constater la quantité de gaz dégagée dans les cas du quartz et du marbre, quantité qui paraît correspondre à un mode divergent de décomposition. Les courbes relatives au kieselguhr présentent un intérêt spécial, elles sont presque rectilignes et correspondent aux phénomènes observés par M. Will dans d'autres conditions expérimentales. Il y a évidemment là une action régularisante du corps inerte, difficile à expliquer mais indépendante de la dilution.

C'est avec la chaux (marbre calciné) qu'on observe la plus forte altération de la courbe. Au lieu d'une augmentation du volume gazeux, c'est au début une décroissance qu'on observe.

Les figures 8, 9 et 10 se rapportent à quelques expériences faites sur l'influence de l'adjonction, en petites quantités, de divers corps. On voit qu'on peut faire varier ainsi beaucoup la marche de la courbe.

On n'a observé de décroissance de la vitessse de décomposition qu'avec la magnésie, tandis que les autres produits, ou bien modifiaient peu les courbes ou bien accéléraient la décomposition en changeant notablement le caractère de la courbe.

Les produits suivants (en faible proportion) ne modifient que peu, ou même pas du tout, la marche de la réaction : $Pb(AzO^3)^2$, $KAzO^3$, $CaCO^3$ (marbre), As^2O^3, Mg en poudre, Fe^2O^3.

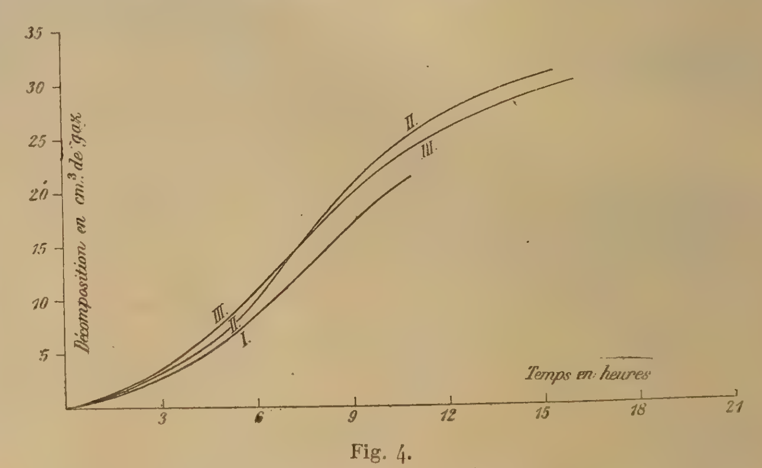


Fig. 4.

Influence du produit solide de la réaction.

I. Sans produit de la réaction.
II. Avec » » » .
III. Avec » » » .

Fait curieux, le carbonate de soude augmente le dégagement gazeux, alors qu'on a soutenu que ce produit augmentait la stabilité de la nitrocellulose (*Ost. Tech. Chem.*, p. 165).

Enfin ce sont le nitrate de cuivre et surtout l'urée et le nitrate d'ammonium qui provoquent la décomposition la plus rapide.

Bien qu'on ne puisse rien dire de bien certain sur le mécanisme de l'action de ces corps, il semble bien que les combinaisons azotées qui se forment aient une influence catalytique. La courbe V de la figure 10 montre bien quelle peut être l'influence de très petites quantités de substances étrangères ; ce cas est celui où l'on mélange 4 milligrammes d'urée à 120 milligrammes de nitrocellulose et 2,4 gr. de sable ; on observe nettement que la réaction est favorisée.

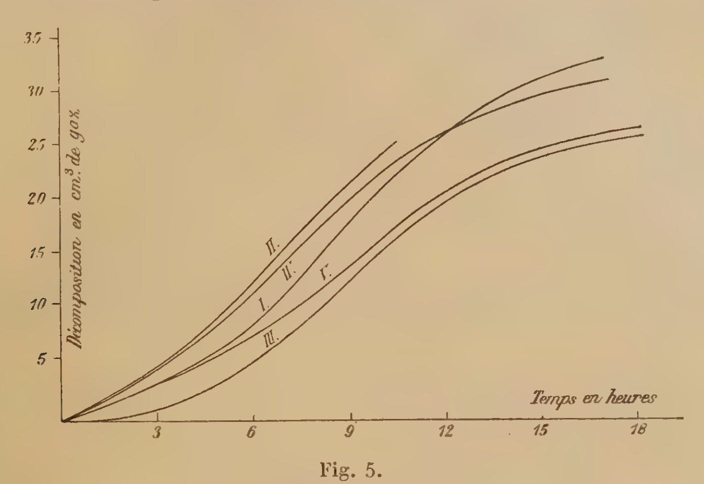


Fig. 5.
Différents traitements du sable.
I. Sable ordinaire.
II. » » avec produit de la réaction.
III. » » chauffé au rouge.
IV. » purifié.
V. » » chauffé au rouge.

L'aspect des courbes V (*fig.* 9) et VII (*fig.* 10) est celui de la plupart des courbes observées dans diverses recherches cinétiques : on peut en conclure que, dans ce cas, il existait déjà au début une forte proportion de substance catalysante, alors que, dans les autres expériences, elles s'est formée peu à peu. Si la courbe VII (*fig.* 10) se termine plus bas que les autres, c'est que l'enregistrement n'a été commencé qu'après la décomposition d'une certaine quantité de nitrocellulose.

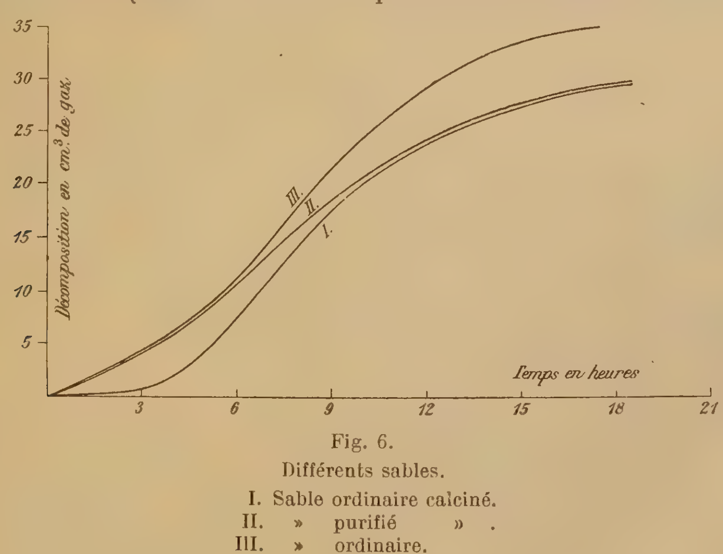


Fig. 6.
Différents sables.
I. Sable ordinaire calciné.
II. » purifié » .
III. » ordinaire.

Il est évident que nos recherches sont très loin d'être suffisantes pour établir d'une façon complète la marche de la décomposition de la nitrocellulose en présence de corps inertes ou de composés divers. Elles ont plutôt été effectuées à titre de démonstration de la méthode et l'on peut en conclure que, conduites systématiquement, elles permettraient d'obtenir nombre de résultats importants.

Les conclusions les plus importantes de ce travail sont les suivantes :

1) On a étudié un appareil permettant l'enregistrement du dégagement gazeux qui se produit dans certains phénomènes chimiques, et par là la vitesse de la réaction.

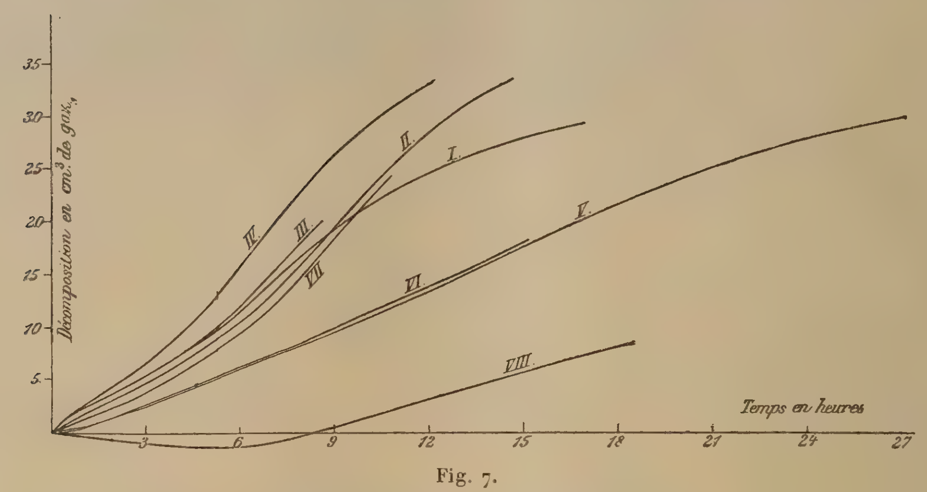


Fig. 7.

Influence de la nature du corps inerte.

I. Sable purifié calciné.
II. Quartz pulvérisé.
III. » » calciné.
IV. » » » .
V. Kieselguhr.
VI. » calciné.
VII. Marbre pulvérisé.
VIII. » » calciné.

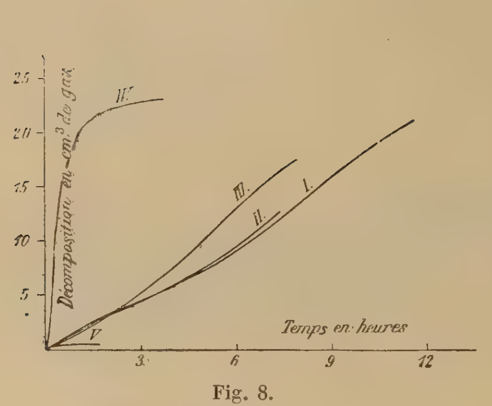


Fig. 8.

Influence des matières étrangères.

I. Sans addition.
II. Avec 24 mgr. Fe^2O^3.
III. » » $KAzO^3$.
IV. » » AzH^4AzO^3.
V. AzH^4AzO^3 seul.

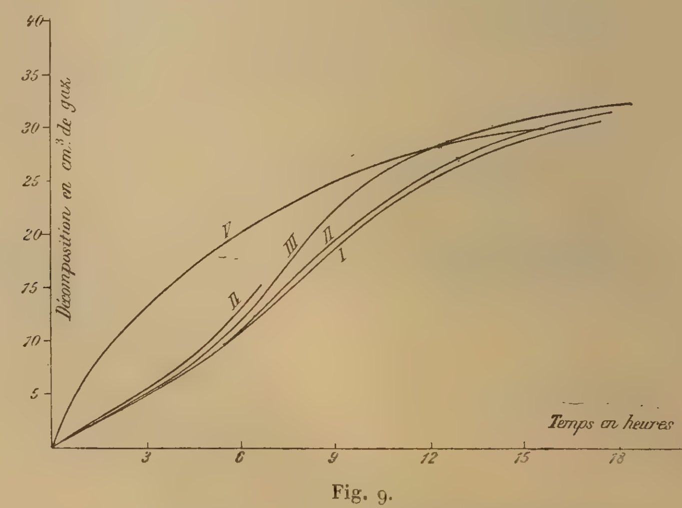


Fig. 9.

Influence des matières étrangères.

I. Sans addition.
II. Avec 24 mgr. $CaCO^3$.
III. » » As^2O^3.
IV. Avec 24 mgr. Mg.
V. » » Na^2CO^3.

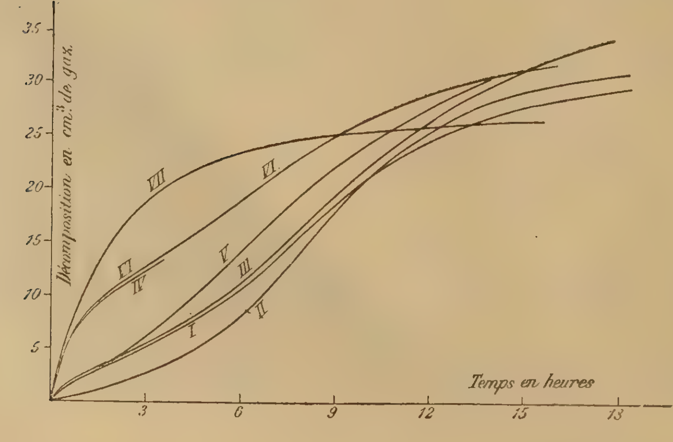


Fig. 10.

Influence des matières étrangères.

I. Sans addition.
II. Avec 24 mgr. MgO.
III. » » $Pb(AzO^3,^2)$.
IV. » » $Cu(AzO^3)^2$ (non déterminé).
V. Avec 24 mgr. urée.
VI. » 12 » » .
VII. » 24 » » .

2) La décomposition lente avec formation d'un dépôt charbonneux de la nitrocellulose aux températures élevées présente le caractère d'une réaction catalytiquement accélérée par les produits de la décomposition.

3) La nature chimique et les propriétés spéciales des composés employés pour « diluer »la nitrocellulose, ainsi que le degré de dilatation ont une influence sur la vitesse et le mode de décomposition.

4) Parmi les substances étrangères ajoutées, les produits de nature basique ont une influence ralentissante sur la décomposition, tandis que nombre d'autres produits — et particulièrement, à ce qu'il semble, les composés facilement décomposables de l'azote — ont une action accélératrice.

Nouveautés dans le domaine des produits explosifs et d'inflammation

Par **M. le général Hess**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 545.)

Une des questions depuis longtemps ouvertes et qui revient de temps en temps en discussion est celle de la sensibilité de la nitroglycérine figée. Et cela surtout lorsqu'il arrive un grave accident, tel que celui de Gneisenau en Westphalie, en 1902, lequel fut attribué à la détonation de gélatine figée.

Cet accident a fourni à deux chimistes bien connus, MM. Will et Heyse, l'occasion d'exposer, à la section III *b* du Congrès international de Chimie à Berlin, leurs opinions et leur expérience sur ce phénomène, si important pour la sécurité du mineur, de la congélation de la nitroglycérine et des explosifs à base de nitroglycérine.

Il est caractéristique de constater sur cette question les divergences entre les données expérimentales fournies par divers auteurs et les expériences pratiques qu'on a pu faire sur la nitroglycérine congelée.

Alors que les expériences de laboratoire concordent avec la théorie et conduisent à considérer la dynamite congelée comme moins sensible que la dynamite molle, les accidents, qui se produisent surtout en hiver quand on emploie de la dynamite congelée, montrent qu'en pratique la chose est différente, quelque soin que l'on prenne pour que les essais se rapprochent le plus possible de la réalité.

Il est donc intéressant, au point de vue de ces phénomènes, d'examiner les différences que l'on constate entre les résultats des essais de laboratoires et ceux de la pratique.

La plupart des recherches expérimentales sur la sensibilité des explosifs reposent sur les essais à l'explosion et au choc.

Pour obtenir des essais concordants au moyen de ces deux procédés, il faut se placer dans des conditions absolument déterminées, sans quoi l'on arriverait à des conclusions contradictoires.

Des essais institués depuis longtemps en Autriche sur de la poudre gélatinée au camphre ont montré que, toutes choses égales d'ailleurs, les résultats obtenus varient avec l'épaisseur de la couche soumise au choc.

On tirait avec le fusil d'ordonnance sur le produit explosif comprimé entre deux planchettes. A une distance de 25 mètres on n'arrivait pas à faire exploser la substance quand l'épaisseur de la couche variait entre 2 et 4 centimètres. Au premier coup, à une distance plus de dix fois supérieure, une caisse emballée suivant les prescriptions militaires fit explosion.

Depuis cette expérience qui, bien qu'isolée, fut trouvée probante, les essais de sécurité au choc se font, en Autriche, sur une couche présentant l'épaisseur maximum qui puisse se rencontrer dans la pratique.

Le phénomène lui-même peut s'expliquer par la transformation progressive de la force vive du projectile en chaleur, au sein du canal qu'il fore dans une masse mauvaise conductrice. Dès que le température suffisante est atteinte, l'explosion se produit.

Une partie de l'énergie de mouvement est aussi employée à la compression des couches d'explosifs placée en avant de la balle, et cela en raison de leur inertie. Une partie de ce travail se transforme aussi en chaleur. On se trouve donc en présence d'un phénomène complexe dont l'importance des éléments peut être très notablement réduite quand on emploie une faible épaisseur d'explosif, de telle sorte que celui-ci peut paraître stable.

Il est donc évident que les conditions sont suffisamment différentes entre les expériences d'essai et la pratique pour qu'on s'explique des divergences considérables, lors de l'emploi, avec les résultats fournis par les essais. Il est néanmoins indubitable que ceux-ci permettent d'étudier d'une façon précise certaines questions.

C'est ainsi, par exemple, qu'on peut élucider certains phénomènes simples qui ont trait à la sensibilité mécanique des explosifs, le cas suivant en est une preuve.

Tout le monde connait la sensibilité du fulminate de mercure sec ; de nombreux accidents de fabrication ou de manutention l'ont prouvée depuis longtemps. On sait qu'elle est encore plus manifeste quand on mélange cet explosif à des chlorates.

Mais si l'on transforme, soit par un mode approprié de fabrication, soit par broyage mécanique à l'état humide, ce dangereux composé en une poudre très fine, il perd en grande partie son extrême sensibilité au choc mécanique et se comporte comme un corps relativement maniable. Ce fait est dû à ce que les particules peuvent alors facilement se déplacer les unes par rapport aux autres.

Indépendamment de la mobilité de la substance, mobilité qui diminue surtout la sensibilité des

explosifs liquides, il existe d'autres causes qui font varier l'altérabilité au choc ou aux agents mécaniques de la substance.

Considérons tout d'abord uniquement des corps solides. Nous voyons tout d'abord qu'à l'état amorphe les explosifs sont plus sensibles au choc qu'à l'état cristallisé. C'est ainsi que l'acide picrique finement pulvérisé explose plus facilement et plus complètement sous l'action d'un détonateur que l'acide picrique en cristaux ou cristallisé après fusion. Et cela à densités de chargement égales.

On dirait donc que le travail nécessaire pour détruire la forme cristalline vient s'ajouter à celui qui est nécessaire pour donner l'impulsion à l'explosion. Mais si l'on aboutit ainsi à une densité de chargement plus élevée, ce nouveau phénomène peut plus que compenser le premier et l'explosif est rendu ainsi plus sensible qu'à l'état amorphe.

Il est compréhensible que, lorsqu'on remplit une cavité d'une masse compacte d'explosif et qu'on frappe ensuite brusquement un point, les particules ne peuvent pas glisser les unes sur les autres, le travail mécanique se transforme en chaleur en des points isolés auxquels la température atteint une limite forcément plus élevée que si ce travail se répartissait dans toute la masse.

Il n'y a donc pas contradiction quand on dit : Un composé à l'état d'agrégation A est moins sensible au choc qu'à l'état d'agrégation B ; mais les cartouches formées avec la substance à l'état A sont plus compactes, et par conséquent plus sensibles au choc, que les cartouches formées avec cette substance à l'état B.

Quand on opère des essais en petit on peut faire décroitre jusqu'à une limite assez avancée l'influence du second facteur, pour ne plus faire entrer en ligne de compte que l'état physique du composé.

Dans des essais de ce genre on a donc pu trouver que la nitroglycérine sodifiée était moins sensible qu'à l'état liquide. Mais dans les expériences en grand les phénomènes se compliquent de telle sorte qu'on peut arriver à un résultat diamétralement opposé.

Il semble, en tous cas, que l'état de transition entre la liquéfaction et la solidification de la nitroglycérine n'a aucun effet sur sa sensibilité ; c'est ce qu'a montré Wills.

D'après Beckerhin, la nitroglycérine augmente de densité en se solidifiant. On observe aussi, en examinant à la loupe des grains isolés de poudre sans fumée à la nitroglycérine, que ce composé se sépare en cristaux (sous l'action du froid) de la masse de nitrocellulose pour affleurir à la surface des grains. Ceux-ci prennent alors une apparence spéciale due au refoulement par la nitroglycérine de la couche de graphite qui les recouvre.

Au moment de la liquéfaction de la nitroglycérine on peut suivre la séparation de l'huile explosive du grain de poudre. Le phénomène est très net mais ne dure que quelques minutes.

Inversement lorsque la nitroglycérine se liquéfie elle est réabsorbée par la masse poreuse du grain. Sur une quantité un peu considérable de poudre le phénomène progresse de grain en grain avec une vitesse proportionnelle à la conductibilité thermique du milieu. Si les explosifs à base de nitroglycérine n'étaient pas très mauvais conducteurs, la liquéfaction aurait lieu très rapidement, la nitroglycérine ne pourrait être résorbée et l'on pourrait facilement encourir de graves dangers d'explosions.

Outre cette condition, il y a lieu de tenir compte des phénomènes très capricieux de surfusion et de sursolidification de la nitroglycérine. Il peut se produire que la nitroglycérine de ces préparations ne se solidifie pas, bien qu'elles soient soumises pendant longtemps à un froid assez vif. Il faut qu'il se produise des mouvements assez considérables des grains pour que sa cristallisation s'effectue Ce sont du reste les conditions qui régissent tous les changements d'états : un équilibre instable persistant longtemps mais qui une fois rompu tend très rapidement à un autre équilibre. La nature même de l'explosif exerce aussi son influence. Les différences que M. Will a constatées dans la façon dont se comportent les explosifs refroidis naturellement et artificiellement ne peuvent donc être considérées en pratique que comme des cas particuliers d'un même phénomène.

Il résulte néanmoins de ce que nous venons de dire que lorsque la nitroglycérine passe de l'état solide à l'état liquide, elle devient libre et qu'il dépend uniquement des propriétés de son rapport qu'elle soit ou non rapidement et totalement résorbée. Grâce aux recherches des chimistes et aux prescriptions très strictes des bureaux officiels d'examen et d'analyse (surtout en Angleterre) on a fait de ce côté de grands progrès au cours de ces dernières années. La différence entre les poudres ayant ou non gelé devient donc de jour en jour plus faible.

Mais c'est le cas d'un phénomène dont la mobilité échappe aux recherches précises de laboratoire et dont l'étude pratique est plus sûre, M. Benker-Gummersbach, inspecteur des fabriques, a signalé avec raison à ce sujet que c'est grâce surtout aux statistiques anglaises que l'on a reconnu le danger plus grand que présente la dynamite gelée.

On peut conclure de ce que nous venons de dire que si nous connaissons bien les phénomènes, principalement les phénomènes physicomécaniques, qui influent sur la sensibilité des explosifs et surtout de ceux à base de nitroglycérine, nous devons reconnaître aussi qu'en pratique ces phénomènes se combinent souvent de telle sorte qu'on est amené à un résultat inverse de celui qu'on aurait pu prévoir d'après les expériences de laboratoire.

En théorie et d'après les séries exactes d'essais de laboratoire, on peut dire :

La sensibilité mécanique des explosifs est abaissée :

1°) Par la mobilité relative de leurs particules causée par leur état de division plus ou moins avancé.

2°) Par la forme cristalline de la masse, car alors, au travail nécessaire pour provoquer l'explosion, s'ajoute le travail nécessaire pour détruire le cristal.

3°) Par le passage à l'état solide qui ajoute au travail nécessaire pour provoquer l'explosion le travail équivalent au changement d'état.

4°) Par l'abaissement de température qui fait qu'il faut fournir plus de calories à l'explosif pour l'amener à sa température de décomposition.

On augmente, par contre, la sensibilité au choc des explosifs :

1°) En les rendant plus compacts, et cela en modifiant, par exemple, leur état moléculaire et en augmentant la rigidité de forme des composants de l'explosif, de façon à localiser les effets mécaniques et leur transformation en chaleur.

2°) Par la présence de corps étrangers durs mélangés accessoirement à l'explosif et pouvant augmenter la possibilité de frottements et de chocs locaux (par exemple en additionnant de sable le kieselguhr de la dynamite).

3°) Par toute action qui tend à exposer l'explosif en couche très mince au frottement entre deux surfaces dures. On peut ainsi augmenter la sensibilité de substances très molles et même liquides, les conditions de l'application entre les surfaces dures pouvant annuler la fluidité du liquide.

La multiplicité infinie des cas fait qu'en pratique les conditions qui augmentent ou qui diminuent la sensibilité de l'explosif se combinent de façon déterminante pour un cas donné. Et si un explosif se comporte différemment dans deux circonstances en apparence identiques, cela tient à ce que l'une de ces conditions a pris une importance prépondérante. C'est ainsi que la nitroglycérine liquide est très sensible au choc d'un marteau, alors qu'elle résiste relativement bien à la détonation d'une capsule immergée en elle.

Dans le premier cas, malgré sa fluidité, elle ne peut que s'étaler en couche mince entre le marteau et l'enclume, et le travail s'y transforme en chaleur productive d'une haute température.

Dans le second cas le choc instantané produit par la détonation se transmet instantanément à tout liquide et au récipient, brise celui-ci, projette en pluie celui-là, de sorte qu'une faible partie seulement de la nitroglycérine fait explosion.

Les études récentes effectuées sur la nitroglycérine congelée montrent que, d'une part, divers phénomènes physiques agissent de façon à diminuer sa sensibilité, mais que, d'autre part, la rigidité de ses particules facilite alors la concentration sur certains points du travail et de la chaleur et, par conséquent, de l'explosion.

Au point de vue des conditions de son emploi, l'expérience montre que la dynamite et les gélatines explosives sont infiniment plus dangereuses au-dessous des points de fusion de la nitroglycérine qu'elles ne le sont au-dessus.

Parmi les nouveautés dans le domaine des produits explosifs, l'attention des techniciens a surtout été attirée par les applications du procédé à la thermite de Goldschmidt, dans le but d'augmenter l'action des poudres et produits d'inflammation.

Mais pour cette invention comme pour d'autres découvertes modernes la légitime curiosité des intéressés se heurte à une barrière sérieuse. C'est que l'inventeur et les exploiteurs du brevet cherchent à protéger le plus largement possible l'invention tout en n'en faisant connaitre au public technique que le minimum possible pour obtenir le brevet.

Bien que ce secret de l'invention soit en contradiction directe avec le principe de la délivrance des brevets, il faut bien avouer que tout le processus de l'obtention d'une patente contredit bien souvent ce principe fondamental (l'auteur envisage ici les législations des pays germaniques).

Il reste cependant qu'on ne peut empêcher les intéressés de prendre connaissance de la demande de brevet, et il est de l'intérêt général que la connaissance de l'invention soit aussi complète que possible, afin d'éviter d'une part que l'inventeur ne fasse protéger indûment des revendications déjà connues et que, d'autre part on donne satisfaction au désir légitime des techniciens d'améliorer et d'augmenter leur culture et leurs connaissances.

On connait depuis longtemps la grande facilité de réaction des métaux électro-positifs voisins des alcalins, tels que le magnésium et l'aluminium. Depuis longtemps on a utilisé leurs propriétés en pyrotechnie.

La haute température due à la combinaison à l'oxygène de l'air de ces métaux est la cause de l'intensité lumineuse de leur combustion, et l'on a depuis plusieurs années appliqué cette propriété aux feux d'artifice et aux signaux militaires.

Tout le monde sait aussi que l'extraordinaire rapidité de combustion de ces métaux réduits en poudre les a fait employer aussi pour les usages photographiques. Or ces propriétés sont nettement des propriétés explosives, et si elles n'ont pas été appliquées jusqu'ici aux préparations explosives, c'est que jusqu'ici l'obtention de ces métaux étaient encore trop couteuse. D'autre part leur mélange avec les chlorates — sel destiné à fournir l'oxygène nécessaire à leur combustion — était trop sensible au choc et par conséquent trop dangereux pour les mineurs.

Ce n'est qu'en 1897 que Robert Deissler prit un brevet belge où il revendiquait l'emploi de ces mélanges pour la fabrication d'explosifs. Il indique que ces nouveaux produits sont constitués par un mélange de poudre d'un métal facilement oxydable et d'un composé sulfo-oxygéné ou halogèno-oxygéné ou d'un sel oxygéné cédant facilement son oxygène, en un mot d'un oxydant.

Il est clair que cette invention ne pouvait passer inaperçue. Il est évident aussi que, pour les techniciens, les métaux facilement oxidables étaient clairement désignés en raison des propriétés requises. Ce ne pouvait être que le magnésium et l'aluminium, et l'expérience déjà faite des poudres-éclair pour la photographie pouvait être de quelque intérêt.

En composant une poudre d'après les données de Deissler on ne peut arriver à un explosif que s'il y a décomposition concommitante d'une substance dégageant des produits gazeux. Ceux-ci sont alors portés à une haute température et exercent une pression élevée grâce à la chaleur fournie par la combustion du métal. C'est ce trait qui caractérise l'emploi de la thermite ainsi que cela résulte de l'extrait qui a été publié du brevet.

Sans vouloir pousser à fond la démonstration, nous sommes sûrement en droit de conclure que ce qui fait la base de l'emploi de la thermite pour les matières explosives ne peut être l'objet d'un brevet. Il est donc superflu d'examiner les autres revendications.

C'est ainsi, du reste, qu'en a jugé l'Office des brevets allemands : il a refusé un brevet portant sur l'addition d'aluminium aux explosifs en se basant sur la publication du brevet de Deissler.

La connaissance plus approfondie qu'on possède du procédé à la thermite a fait que les études n'ont pas manqué pour son emploi dans les préparations explosives.

En Autriche aussi on a cherché à reconnaître ce qu'il y avait d'applicable pour les usages techniques et militaires dans cette nouvelle poudre. La fabrique de Blumenau a institué des essais sur l'emploi des métaux légers et surtout de l'aluminium. Nous allons en donner les résultats, avec les réserves que comportent les applications aux usages militaires.

D'une façon générale on peut dire que les métaux légers permettent d'augmenter l'action des divers explosifs.

Cette augmentation dépend beaucoup de la pureté de l'aluminium en poudre employé, de son degré de ténuité, de la structure microscopique de ses grains ; il faut en effet qu'il puisse se mélanger intimement à l'explosif et qu'il n'ait pas de tendance à s'en séparer par suite de secousses dues, par exemple, au transport.

Comme pour tous les explosifs il semble que le degré d'intimité du mélange influe surtout sur l'effet qu'on peut obtenir.

Mais dans certains cas, lorsque le mélange renferme des composés réagissant très facilement entre eux, il importe de ne pas pousser trop loin cette répartition rigoureuse de l'aluminium afin de ne pas nuire à la stabilité de l'explosif.

Cette nécessité se manifeste surtout pour les poudres qui renferment des nitrates hygroscopiques, pour lesquelles il faut employer tous les moyens possibles pour les protéger de l'humidité, pendant la fabrication, le transport et le magasinage.

Les mélanges intimes de métal pulvérisé et des autres constituants de la poudre ne doivent pas non plus, pour les mêmes raisons, être réduits en grains ou comprimés. On rapprocherait ainsi les surfaces des divers éléments, de façon à trop faciliter l'amorce de la réaction. C'est aussi pour ces raisons que la fabrication de ces poudres se distingue sur plusieurs points des procédés ordinaires.

L'explosion des poudres à la thermite nécessite, surtout pour les poudres noires, un choc initial relativement violent, cela en raison de l'allumage difficile de la thermite. Pour la même raison la propagation de l'explosion dans les charges allongées peut être rendue plus difficile.

L'inflammation des poudres à la thermite par les capsules brisantes n'a, d'après les essais, pas donné jusqu'ici des résultats satisfaisants.

D'une façon générale, l'action de la thermite est due à l'augmentation considérable de volume des gaz par la haute température produite par la combustion de l'aluminium : cette action se manifeste d'une façon plus lente et moins brisante que pour les explosifs analogues mais exempts de métal.

Si les produits de décomposition des éléments de la poudre sont susceptibles de se condenser, comme par exemple la vapeur d'eau, il peut se produire, dans les emplois miniers, un refroidissement relativement rapide qui est du au milieu. La pression initiale des gaz peut alors décroître en un temps très court. Les essais au bloc de plomb ou les essais brisants ne peuvent, à cet égard, pas donner de renseignements sur les poudres à la thermite et il vaut mieux se faire une opinion d'après la pratique.

De divers côtés on a signalé que le résidu fixe des poudres à la thermite était de l'alumine cristallisée, analogue au corindon et si dure qu'elle exerce une action mécanique considérable sur les parois entre lesquelles a lieu l'explosion.

La proportion dans laquelle se produit cette modification de l'alumine dépend, selon toute vraisemblance, de la pression des gaz, de la température et de la durée de l'explosion. Indépendamment des diverses modalités d'emploi, ces divers facteurs agiront différemment suivant la composition de l'explosif.

Si cette formation d'émeri était constatée dans une proportion un peu étendue, il y aurait lieu, au point de vue hygiénique, de prendre beaucoup de précautions et de faire beaucoup de réserves pour l'emploi, dans des mines, des poudres à la thermite.

En tous cas ces poudres ont un prix assez élevé en raison du cout des métaux légers eux-mêmes et des particularités de la fabrication.

L'addition de métaux légers aux explosifs dits de sureté à base de nitrate d'ammonium paraît augmenter leur sensibilité au choc et la ramener à une limite voisine de celle de la poudre noire. Ce fait est à prévoir pour toutes les poudres à la thermite, l'interposition de particules métalliques dures ne pouvant qu'agir dans ce sens.

La présence de métal léger dans la poudre doit conduire à augmenter les précautions prises pour le magasinage d'un explosif analogue non métallique. Si la fabrication a été normale, si elle a été conduite avec le moins d'eau possible et si les magasins sont secs la conservabilité est suffisante pour la pratique. Il n'en est plus de même si le mélange renferme des nitrates hygroscopiques ; l'altération est alors plus rapide que pour les explosifs analogues exempts de métal.

Bref, si l'on veut ne pas être optimiste, on peut douter de l'avenir des explosifs à composant métallique. Il faudrait pour l'assurer employer beaucoup de peine et de soin. Et même dans les pays où aucune disposition légale n'en gène l'emploi, il ne semble pas que leur usage s'accroisse rapidement.

Le congrès international de Berlin en 1903 a émis un vœu pour l'unification du mode d'épreuve connu sous le nom d'essai de Franzl, essai qu'on effectue au moyen de blocs de plomb.

Dans la discussion sur cette épreuve, on constate la nécessité d'emploi d'un plomb toujours identique.

D'autre part il faut signaler qu'on fait exploser une charge de poudre relativement faible avec une capsule assez forte, ce qui n'a jamais lieu dans la pratique ; qu'en outre, des variations assez faibles de densité de chargement, d'enfoncement de la capsule etc. provoquent des divergences relativement considérables de résultat.

Néanmoins, pour la comparaison des explosifs et pour leur prognose, l'épreuve de Franzl gardera encore longtemps une place prépondérante.

Quand il s'agit de constater l'uniformité des livraisons d'un même explosif il est pratique et commode de se servir des épreuves au choc effectuées dans des conditions identiques. On emploiera avec avantage l'étude de la déformation d'un cylindre de plomb dans lequel on fait détonner la substance.

Mais si l'on veut étudier plus en détail les relations entre le poids de la matière détonnante et celui de l'explosif il est nécessaire de se servir de blocs métalliques plus considérables et dont on puisse mesurer très exactement la déformation, afin de différencier les actions brisante et fusante.

C'est sur ces bases qu'on a adopté depuis peu au Comité technique militaire impérial et royal, en Autriche, un appareil proposé par le capitaine Esop. Ce dispositif peut être évidemment employé aussi pour l'étude des explosifs détonnant dans des chambres ou des trous de mine, bien qu'il ait été inventé plutôt pour l'explosion à l'air libre.

Une charge parallélipipédique de poudre est placée sur un plateau métallique. Immédiatement au dessous de lui, le long de son axe et perpendiculairement à sa surface est placée une feuille de tôle d'acier de dimensions déterminées. L'explosion a pour effet de déchirer ou de déformer le plateau mais surtout de produire une entaille très nette dans la tôle verticale, en même temps qu'elle la plie. On peut ainsi comparer les effets brisant et fusant.

En choisissant une tôle de métal bien déterminé, par exemple de l'acier Bessemer n° 6, et en réglant les conditions expérimentales d'une façon précise, il suffit de mesurer la flèche de l'entaille en forme d'arc produite par l'explosion pour connaître la puissance et la nature de celle-ci. Cet assai s'effectue sur 0,5 à 1,5 kgr. d'explosif, c'est-à-dire sur la charge d'écrasite normale en Autriche.

L'appareil peut aussi être employé pour l'étude de l'action de divers modes de chargement et d'inflammation et ainsi que pour d'autres questions pyrotechniques.

Observations sur le coton et le coton nitré

Conférence de **M. de Mosenthal**

(*Journ. of Chem. Soc.*, 31 mars **1904**, p. 292)

Les effets des dissolvants sur la cellulose et la nitro-cellulose et ce que l'on est convenu d'appeler leur gélatinisation ont trouvé tant d'applications dans l'industrie que chaque fait qui s'ajoute à nos connaissances sur ce sujet est d'un très réel intérêt. Depuis plusieurs années, l'auteur s'est efforcé de se rendre compte des changements qui surviennent dans les celluloses et nitro-celluloses sous l'action des dissolvants. A cette occasion, il a aussi étudié les amidons et les nitro-amidons. M. Lindsay Johnson a aimablement mis à sa disposition sa grande habileté d'opérateur et l'a assisté dans la confection de préparations microscopiques avec ou sans l'aide du microtome et on a pu en obtenir des microphotographies.

Aujourd'hui l'auteur ne parlera que de ses observations sur le coton et le nitro-coton, car dans la fabrication des objets en cellulose gélatinisée, le coton est presque uniquement employé : il remplace la cellulose proprement dite, qui, nitrée, sert plutôt à la préparation des explosifs, de la soie artificielle et de la plupart des « celluloïdes ».

Des recherches sur la solubilité du coton ou du nitro-coton demandent d'abord, suivant l'auteur :

1° *Une connaissance approfondie de la fibre du coton.*

L'ouvrage le plus récent sur le coton est celui de Heinrich Kühn (1) concernant la structure de ce textile. H. Kühn a recours anx travaux de O'Neill, de Crum et de Bowman. En fait, le livre publié par ce dernier en 1881 (2) contient plusieurs renseignements pris dans l'ouvrage de Crum. Le livre de Bowman paraît être la source à laquelle, par la suite, différents auteurs ont surtout puisé leurs documents sur l'histologie de la fibre du coton. L'ouvrage de Hugh Monie junior, publié en 1890 (3) traite principalement des différences qui existent entre les cotons de diverses origines. Cependant bon nombre de données intéressantes concernant la structure de la fibre de coton en général peuvent en être retirées.

La fibre du coton est généralement décrite comme étant une cellule simple, allongée ; la fibre mûre ayant la forme d'un tube contourné plusieurs fois sur lui-même d'un bout à l'autre de la longueur. Sa surface est striée ou ondulée. La fibre ou tube consiste en une membrane externe ou cuticule externe et en une membrane interne ou cuticule interne entre lesquelles se trouve la substance intercuticulaire. Les cuticules sont plus dures que la substance intercuticulaire qui constitue de 85 à 90 $^0/_0$ du poids de la fibre. Hugh Monie dit que la membrane interne est plus dure que la membrane externe. L'auteur n'a pas réussi à établir cette différence. Ce sont des expériences faites avec la liqueur cupro-ammoniacale (réactif de Schweitzer) qui ont permis de dire que la substance intercuticulaire formait les 85 ou 90 $^0/_0$ du poids de la fibre. On pensait en effet que le réactif de Schweitzer dissolvait cette substance avant d'attaquer les épidermes. L'auteur a essayé de répéter ces expériences, mais il n'a pu s'assurer d'une manière absolue que les petits morceaux d'épidermes surnageants étaient tous réunis et purs de

---

(1) *Die Baumwolle, ihre Cültur, Structur und Verbreitung*, Leipzig, 1892.
(2) *The structure of the Cotton fibre in its relations to technical application*, Manchester, 1881.
(3) *The Cotton fibre, its structure..., etc.*, Londres, 1890.

substance intercuticulaire et de cuivre. Il pense par conséquent que l'estimation de la proportion de 85 à 90 % pour la substance intercuticulaire ne doit être considérée que comme approximative et que 10 % pour les épidermes est un maximum. Que la substance intercuticulaire se dissolve plus rapidement que les épidermes dans la liqueur de Schweitzer, ceci démontre que les celluloses sont différentes. Hugh Monie dénomme la cellulose de la substance intercuticulaire la véritable cellulose ; il prétend sans doute faire ainsi une différence entre la cellulose cuticulaire et la cellulose intercuticulaire semblable à celle que l'on a créée entre l'amidote et la granulose dans les amidons.

La substance intercuticulaire qui, comme on l'a fait remarquer plus haut, constitue la masse principale de la fibre consiste suivant les observations de l'auteur, en de petits granules sphériques presque uniformes comme grosseur (à peu près 1 μ). Il a essayé de les voir *in situ* en obtenant des sections longitudinales de la fibre du coton. Les difficultés pour obtenir de telles sections étaient très grandes, et dues surtout à la résistance du coton, qui le plus souvent déchiré par la lame du microtome se trouvait entraîné dans la substance dans laquelle il était incrusté. On a pu cependant réussir à obtenir des coupes longitudinales ; dans quelques-unes, l'une des cuticules ayant été enlevée on peut y voir la substance intercuticulaire.

Les granules intercuticulaires sont étroitement entassés dans la fibre et tenus en place par les épidermes et c'est seulement quand la tension de ceux-ci est suffisamment relachée que les granules peuvent s'échapper.

Le fait bien connu que le coton dépolarise et montre, quand, il est examiné à la lumière polarisée, des anneaux vivement colorés semble dû aux différences dans la tension relative des couches de la matière intercuticulaire. Les sections longitudinales à travers la fibre du coton montrent la dépolarisation, sauf aux endroits où le microtome a déchiré des fragments de l'un ou de l'autre des épidermes. En fait, aussi longtemps que les deux épidermes restent en position, le plein effet de dépolarisation reste visible.

Les précipités de coton et de coton nitré provenant de solutions filtrées ne dépolarisent pas. Les différences d'apparence du coton dans la lumière polarisée, observées quand la fibre de coton est traitée de diverses manières, y compris la nitration, doivent être attribuées sans doute et principalement à un changement dans la tension relative des différentes couches de molécules constituant la fibre ; en d'autres termes, à un état semblable à celui qui donne au verre recuit la propriété de dépolariser et de montrer des différences de couleur suivant la tension interne (1). Les propriétés optiques du coton et du coton nitré, leur apparence dans la lumière polarisée, leur pouvoir rotatoire, et leur indice de réfraction forment un sujet si important qu'il ne peut être développé au cours de cette conférence.

C'est à l'action osmotique des épidermes et à la capillarité que la pénétration des teintures dans la fibre est généralement attribuée. Cette théorie qui semble être presque partout acceptée, a été proposée par Walter Crum. Il fait remarquer cependant que les microscopes les plus puissants ne révèlent aucune ouverture dans la fibre du coton (*J. Chem. Soc.*, vol. 1, page 409) et semble avoir de la difficulté à admettre que les mordants et les matières colorantes puissent pénétrer la substance intercuticulaire en passant à travers une membrane non poreuse.

Le résultat des recherches du conférencier lui permettent au contraire d'affirmer que l'épiderme du coton est extrêmement poreux.

Cet épiderme a des pores, en même temps que des ouvertures qui paraissent être de petites stomates, lesquelles se présentent fréquemment en rangées obliques, comme si elles conduisaient elles-mêmes à des canaux obliques et latéraux par rapport à l'axe de la fibre.

Un grand nombre de plis, de stries, de dentelures que le microscope révèle dans la fibre du coton peuvent, par une disposition spéciale des préparations et avec un fort grossissement, être résolus en pores et en rangées obliques de stomates. Une fois ainsi reconnus, les pores et stomates peuvent encore être vus avec un moindre grossissement comme cela arrive souvent en microscopie ; la connaissance de ce qui peut être un aidant, en quelque sorte, de l'œil de l'observateur. Les pores et stomates peuvent se voir plus ou moins distinctivement dans toute fibre de coton (chaque fibre variant cependant quelque peu à cet égard). Avec un objectif a immersion homogène dans l'huile et un oculaire × 6. Ces pores et stomates sont vus d'une manière plus distincte si la fibre est bien étalée sur le porte-objet, la teinture ne semble pas les rendre plus visibles ; la seule méthode par laquelle ils deviennent plus distincts a été le traitement au nitrate d'argent.

Les fibres traitées par la pepsine et la tripsine ne montrent pas mieux leurs pores et stomates, pas plus d'ailleurs qu'avec l'acide fluorhydrique. Dans le coton *mercerisé*, les pores et les stomates sont un un peu plus distincts et une digestion avec de l'alun ou de l'acide tannique semble augmenter légèrement leur diamètre. Quand la fibre est nitrée, les pores deviennent souvent plus larges. Dans des fragments d'épiderme obtenus par solution du coton dans le réactif de Schweitzer et suivant la méthode décrite plus loin les pores et stomates peuvent être reconnus.

Il résulterait des observations de l'auteur qu'une fibre de coton isolée ne possède pas le pouvoir de l'attraction capillaire, mais pour que celle-ci puisse s'exercer, il faut que plusieurs fibres se trouvent réunies, ce fait serait nouveau. En somme, le liquide dans lequel les fibres sont plongées s'élèverait entre celles-ci et n'y pénétrerait que par leur pores. Ce qui précède a été établi par des essais où ont été employées nombre de couleurs d'aniline, le chlorure de vanadium, le bichromate et le permanganate de potassium

2° *Structure intime de la fibre de coton nitré*

La nitration ne produit que peu de changement dans l'apparence de la fibre de coton. Le tube s'affaise et la fibre tordue en tire-bouchon s'aplatit, de sorte que la fibre nitrée se présente générale-

(1) Voir H. Pellat : *Polarisation et Optique cristalline*, Paris, 1898, chap. vi. *Polarisation chromatique.*

ment comme un ruban ayant des rugosités aux endroits où existaient des points de torsion. L'épiderme externe apparait encore plus ridé que précédemment. La substance intercuticulaire demeure presque inchangée, cependant les granules deviennent peut-être un peu plus gros.

Ii est extrêmement difficile de vérifier ce dernier point, car il n'a pas été possible jusqu'à présent de mesurer les granules du coton ou du coton nitré *in situ*, mais seulement quand ils sont précipités d'une solution.

Dans la nitration, la tension relative des différentes couches de molécules constituant la fibre décroit, ceci se trouve démontré à l'examen de la fibre nitrée à la lumière polarisée, sous laquelle elle apparaît terne, tandis que la fibre naturelle offre les brillantes couleurs dont nous avons parlé plus haut.

Le coton et le coton nitré, mis en pulpe et examinés au microscope à la lumière ordinaire, laissent voir que le travail mécanique auquel ils ont été soumis a partiellement ouvert la fibre. Ceci est spécialement le cas avec la fibre nitrée, et les granules deviennent fréquemment visibles aux deux extrémités de celle-ci.

A. — Solutions de coton.

Avant de considérer cette question de la solubilité du coton, il est bon peut-être, de rappeler que le coton doit être considéré comme un poil de graine.

De nombreuses recherches ont été faites pour s'assurer des changements que subit le coton pendant sa croissance, recherches dont il est fait mention dans les ouvrages cités précédemment, mais aucune explication satisfaisante ne semble, jusqu'à présent, avoir été donnée sur le changement que subit le contenu protéique des cellules pour devenir cellulose.

Il est évident que la substance granulaire, intercuticulaire, est une modification du contenu granulaire de la cellule : matière que Nann (1) appelle cytoplasme et que Heidenhain a nommé microtome ; elle correspond probablement à ce que Dippel dénomme aussi substance intercellulaire (2).

Les livres de botanique ne donnent que peu de renseignements sur les poils des graines, à part cedendant qu'il est généralement reconnu que leur but est d'alléger en quelque sorte les graines et leur permettre d'être emportées par le vent jusqu'à ce qu'elles retrouvent un endroit leur convenant.

On peut se demander quel rôle joue l'hygroscopicité de la cellulose vis à vis du chevelu des graines ailées.

Suivant l'auteur, quand le temps est humide, le chevelu devient flasque et empêche la graine d'être emportée par le vent sur un sol humide ; car il est nécessaire que la graine soit déposée sur un terrain sec, et qu'elle pénètre dans la terre sans être endommagée par l'humidité.

Cross et Bevan, dans leur livre classique sur la cellule (3), disent que celle-ci est insoluble dans tous les dissolvants simples. En présence de certains composés métalliques, elle se combine rapidement avec l'eau en formant des hydrates gélatineux qui finalement entrent en solution. Il y a trois dissolvants de ce genre pour la cellulose. 1° le chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée et chaude. 2° Le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique qui dissolvent la cellulose à froid et 3° l'oxyde cuprique ammoniacal ou réactif de Schweitzer.

La dissolution de la cellulose est attribuée par les savants qui se sont occupés de cette question, à la présence dans la molécule de la cellulose de groupes oxhydriles de fonctions opposées, acide et basique, les composés formés avec les dissolvants étant de la nature des sels doubles.

Une distinction devrait être faite, suivant l'auteur, entre les solutions de coton dans le chlorure de zinc, avec ou sans addition d'acide chlorhydrique et celles obtenues avec le réactif de Schweitzer. Avec les premiers dissolvants on ne peut obtenir une solution limpide dans laquelle le coton puisse être retrouvé quantitativement, tandis qu'avec l'oxyde de cuivre ammoniacal on peut y arriver.

Il y a une différence marquée entre le coton récupéré de ses solutions dans le chlorure de zinc ou le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique et celui qu'on peut retirer de ses solutions dans le cuprammonium. Le chlorure de zinc avec ou sans addition d'acide chlorhydrique détruit la structure de la fibre, et ni les substances intercuticulaires, ni les fragments de l'épiderme ne peuvent être retrouvés dans la cellulose si on la précipite de solutions de ce genre. Dans le coton récupéré d'une dissolution dans le réactif de Schweitzer, les granules ne sont pas attaqués et on peut les retrouver ainsi que des fragments de l'épiderme.

Le Dr Lottermoser, dans une récente publication sur les colloïdes (4), après avoir mentionné les hydrosols formés par Graham avec le sucre et les hydrates métalliques, et les colloïdes obtenus par Grimaux (*Comptes rend.* XCVIII, 1485) au moyen de composés organiques contenant des hydrates métalliques ou des solutions alcalines d'hydrates métalliques, s'exprime ainsi qu'il suit sur les recherches de ce dernier auteur (*Comptes rend.* XCV, 1540) sur la liqueur de Schweitzer :

« En dialysant du réactif de Schweitzer, l'excès d'ammoniaque ainsi qu'une quantité considérable de
« sels bleus passent dans l'eau. Après six ou sept jours, il ne passe plus de cuivre dans l'eau. Le dia-
« lyseur contient un liquide bleu, qui ne peut pas passer à traver la membrane, et en ajoutant beau-
« coup d'eau à ce liquide bleu, qui ne peut pas passer à travers la membrane et, en ajoutant beaucoup
« d'eau à ce liquide bleu, on peut en précipiter de l'hydrate de cuivre. Ce liquide se prend aussi en
« gelée par les acides et la plupart des sels à l'exception du chlorure de sodium et du nitrate de so-
« dium. Le liquide qui reste dans le dialyseur est le véritable dissolvant de la cellulose.

« Si de la cellulose est dissoute dans le réactif de Schweitzer et la solution dialysée, des sels bleus
« disparaissent de la même manière avec l'ammoniaque en excès, et le colloïde restant dans le dialy-

(1) *Physiological Hystology*, Oxford, 1902.
(2) *Anwendung des Mikroscopes auf die Hystologie der Gewächse*, Brunswick, 1898.
(3) *Cellulose*, Londres, 1895.
(4) *Ueber anorganische Colloïde*, Von Dr Alfred Lottermoser, Stuttgard 1901.

« lyseur est de couleur plus claire et contient toute la cellulose. La cellulose en est précipitée par « l'addition d'eau ; mais rentre en dissolution en y ajoutant quelques gouttes d'ammoniaque. »

L'auteur a répété les expériences de Grimaux, et examiné le coton dialysé après l'avoir débarrassé du cuivre avec l'aide de l'acide acétique. Il a trouvé qu'on y pouvait distinguer les granules et fragments de l'épiderme. Quand on emploie l'acide chlorhydrique pour neutraliser une solution de coton dans le liquide cuproammoniacal et éliminer le cuivre, les granules se trouvent fréquemment enveloppés dans une masse noduleuse, cristalline, blanche et transparente que microchimiquement on a pu reconnaître comme étant du chlorure cuivreux. Il se peut faire, que ceci ait conduit Gibson (1) à publier (*Chem. Centr.* **1893**) que la cellulose peut cristalliser de sa dissolution dans la liqueur cupro-ammoniacale.

Si l'acide acétique est employé pour précipiter le coton et enlever le cuivre, le précipité, une fois lavé, laisse voir les granules et les épidermes sans aucun nodule cristallin, l'acide acétique éliminant le cuivre plus complètement que l'acide chlorhydrique. C'est sans doute la raison pour laquelle Pauly dans son brevet (*Eng. Pat.* 28,631 *of* 1897) indique l'emploi de l'acide acétique dans la fabrication de la soie artificielle au moyen d'une dissolution cupro-ammoniacale de coton. La plus légère trace de cuivre nuirait lors de la teinture du textile. Pour laver le précipité très floconneux, il est à recommander de le laisser déposer et de décanter le liquide surnageant, puis d'ajouter de nouveau de l'eau et de l'acide, répétant ceci jusqu'à ce que le cuivre ait disparu. L'emploi d'une petite essoreuse accélère l'opération.

Il est très difficile de reconnaître les granules et les fragments d'épiderme dans le précipité de coton desséché.

Pour pouvoir distinguer ceux-ci sous le microscope, il faut mettre le précipité en suspension dans l'eau, en prendre quelques gouttes au moyen d'une pipette et laisser celles-ci se dessécher lentement sur le porte-objet.

Si on examine des fibres de coton en cours de dissolution dans la liqueur cupro-ammoniacale, une fois qu'elles ont été débarrassées de cuivre et lavées, on verra que graduellement les granules deviennent libres et sortent de la gaîne cuticulaire, au fur et à mesure que celle-ci se gonfle et se crève. Il faut quelque temps avant que la cuticule se réduise en petits fragments et entre elle-même en dissolution.

Toutes les dissolutions de coton doivent être filtrées sur de la laine de verre, parce que les fragments de celle-ci sont facilement reconnaissables au microscope, ce qui ne serait pas le cas si on employait une substance fibreuse comme l'amiante, par exemple. D'ailleurs la plupart des matières filtrantes ont le désavantage de polariser la lumière et les particules qui peuvent en passer dans le liquide risquent de fausser les observations microscopiques.

B. — Solutions de coton nitré

L'acétone paraît être le seul dissolvant pour tous les cotons nitrés sans distinction. Elle a été indiquée comme étant leur dissolvant *général* en opposition avec les dissolvants *spéciaux* à certains cotons nitrés. L'auteur a compulsé avec soin pendant plusieurs années les publications relatives aux brevets d'inventions et a établi une liste des dissolvants des nitro-cotons. Cette liste a pu être augmentée, grâce à l'amabilité de M Oscar Guttmann qui a mis à sa disposition un travail du même genre. On trouvera cette liste générale à la suite de cet article.

L'efficacité de quelques-uns des dissolvants mentionnés dans les brevets semble très douteuse, et il y a d'ailleurs dans beaucoup de cas une différence bien marquée entre le produit pur et le produit commercial employé. L'auteur n'en a essayé qu'un petit nombre, et il n'a pas de certitude sur l'efficacité de la plupart d'entre eux.

La manière dont le coton doit être nitré pour pouvoir être soluble dans un dissolvant donné a besoin dans chaque cas d'être établie avec le plus grand soin. Eu égard à la quantité des solvants *spéciaux* des cotons nitrés et aussi au très grand nombre de ces derniers, il est tout à fait impossible d'établir une règle générale sur la méthode à suivre pour obtenir un coton nitré, qui se dissoudra convenablement dans tel ou tel véhicule. D'ailleurs la solubilité dans un dissolvant donné n'est pas une preuve de solubilité dans un autre. Nous pouvons cependant assurer aujourd'hui avec certitude, que la solubilité n'est pas une fonction du degré de nitration. Le coton peut, dans certaines limites, être nitré à la même teneur en azote et être cependant soluble ou insoluble dans un même dissolvant.

Les expressions « soluble » ou « insoluble » demandent une certaine restriction, car le coton nitré n'est en général, ni entièrement soluble ni entièrement insoluble dans le solvant employé. Pour désigner un coton nitré on devrait, en indiquant la teneur désirée en azote, fixer en même temps le degré de solubilité dont on a besoin et spécifier la nature du dissolvant. Il faudrait également indiquer le degré de viscosité de la solution, car elle dépend essentiellement du mode de nitration employé et elle est, au contraire, indépendante du degré de nitration.

La classification des cotons nitrés suivant leur solubilité dans l'alcool éthéré est trompeuse, car ils peuvent être nitrés à la même teneur en azote et être solubles ou insolubles dans ce véhicule (2).

On croit généralement qu'à des modifications graduelles dans les conditions de nitration du coton, correspondent directement des teneurs différentes en azote dans celui-ci, et que les termes di-tri-tétra, etc., nitrocelluloses sont ainsi justifiés. On a essayé d'isoler ces produits définis. Mais on a démontré récemment qu'une telle série discontinue de composés à teneur fixe en azote n'existait pas (3).

(1) Voir Cross et Bevan. — *Cellulose*, p. 12.
(2) Voir les remarques du Dr Dupré sur la p. 22 de « H. M. *Inspectors of Explosives Report*, 1898 ».
(3) Dr Will. — *Der Fortschritt der Sprengtechnik. Ber.* 37, **1904**.

Les expériences de l'auteur ont été effectuées avec l'acétone comme solvant et comparativement avec des dissolutions de coton convenablement nitré à différents degrés dans l'alcool éthéré, l'acétate d'amyle, et l'éther acétique.

Si une dissolution de coton nitré, filtrée avec soin à travers de la laine de verre est mise à évaporer sur un porte-objet, la pellicule obtenue apparaît granuleuse au microscope. L'auteur a préparé des dissolutions de coton nitré dans l'acétone variant en concentration de 1 pour 10 000 à 5 % et a trouvé que la dissolution à 1/2 % (0,5 gr. de coton nitré dans 100 grammes d'acétone) laisse voir très distinctement les granules. Ceux-ci sont rangés en filaments ou en grappes qui tendent à se feutrer et parfois on peut voir quelques granules isolés.

En mettant au point dans les couches plus profondes de la préparation, on peut distinguer des fragments de cuticules qui se sont déposés évidemment les premiers, étant les plus lourds. Si la dissolution est plus étendue, les granules sont plus épars et souvent isolés ; il faut examiner plusieurs préparations avant de pouvoir retrouver des fragments d'épiderme. Si la dissolution est plus concentrée, les grappes de granules sont si rapprochées les unes des autres qu'il est difficile de les distinguer. Dans des dissolutions à plus de 2 % il est impossible d'obtenir une couche unique de granules.

Avec un peu de pratique la dissolution du coton nitré peut être examinée au microscope pendant qu'elle s'opère. L'auteur recommande l'emploi d'un objectif de 8 milimètres de foyer et un oculaire × 12. Il emploie une petite cellule ouverte, dans laquelle il place un peu de coton nitré de manière à la remplir à peu près au quart de sa capacité. A l'aide d'une longue et fine pipette, il projette dans la cellule quelques gouttes d'acétone. Il faut alors mettre rapidement au point dans la couche supérieure du liquide.

On verra alors que l'acétone arrache pour ainsi dire les granules de l'intérieur de la fibre et que ces granules se meuvent dans le liquide, semblant s'attirer et se repousser les uns les autres tournant sur leurs axes et finalement se déposent en rubans ou en grappes.

Les mouvements que possèdent ces granules sont analogues au mouvement brownien, car même, lorsque la platine du micoscope est considérablement inclinée, les granules se meuvent de bas en haut ou de haut en bas ou latéralement. La manière dont les granules se déposent, change avec la nature des dissolvants et dépend de l'allure de l'évaporation. La stratification des granules et des épidermes varie par conséquent suivant le dissolvant.

Ceci peut, peut-être, expliquer les grandes différences qui existent dans les poudres sans fumée à base de nitro-cellulose à la fabrication desquelles on a employé diverses espèces de dissolvants.

Toutes les fois qu'une dissolution de coton nitré est filtrée à travers une matière dense, la partie qui ne passe pas et qui reste dans le filtre est d'une viscosité plus grande que celle de la dissolution primitive. Suivant la nature du coton nitré et la viscosité de la dissolution, celle ci, lorsqu'elle est d'une teneur de 0,5 à 1 % peut presque entièrement (environ 80 %) être filtrée à travers un filtre Pasteur.

Le liquide filtré ne contient que des granules ; tous les fragments d'épiderme ainsi qu'une partie des granules sont demeurés dans le résidu qui devient plus visqueux. En songeant que les granules dans le liquide filtré mesurent presque 1 μ il est difficile de comprendre comment ils peuvent passer à travers les pores du filtre Pasteur. L'Institut Pasteur, de Paris, interrogé sur ce point répondit à l'auteur qu'il fallait supposer que les granules, soumis à la pression devaient sans doute s'allonger, s'étirer et passer à travers les pores du filtre sous un diamètre très réduit.

C'est un fait bien connu que l'eau précipite le coton nitré de ses solutions et que le précipité résultant prend fréquemment une apparence si fibreuse qu'à l'œil nu la fibre de coton semble avoir repris sa forme originelle. L'auteur a examiné avec soin au microscope ces précipités de coton nitré et il a trouvé qu'ils consistaient en un feutrage de fragments de cuticules auxquels adhéraient des granules. Il est digne de remarque que les précipités obtenus de dissolutions de coton nitré non réduit en pulpe dans l'eau, paraissent à l'œil nu plus fibreux et beaucoup plus semblables au coton primitif que ceux qui proviennent de coton nitré mis en pulpe. Le microscope montre dans ces précipités des différences dans la dimension des fragments des cuticules. Les précipités obtenus de solutions à 2 % et au-dessous de coton nitré à chaud ne se feutrent que peu ; ils sont floconneux ou se présentent sous la forme d'une poudre fine. La cause de ceci est évidemment qu'à chaud les acides désagrègent la fibre plus entièrement et qu'ainsi les cuticules se subdivisent en bien plus petits fragments que cela ne se passe dans une nitration du coton à des températures plus basses. Quand des dissolutions de coton nitré, filtrées à travers un filtre Pasteur (et qui, comme nous l'avons vu, ne contiennent que des granules) sont traitées par l'eau, le précipité qui en résulte apparait sous la forme d'une poudre fine.

Une fois desséchés tous les précipités feutrés se prennent et durcissent ; ils sont alors si friables, qu'il est difficile de les examiner au microscope à la lumière transmise. Ils doivent par conséquent être désagrégés encore humides, de préférence dans la glycérine. Les précipités obtenus par l'addition d'eau à des solutions de coton dans l'éther alcoolisé et l'éther acétique ne diffèrent pas sensiblement de ceux obtenus avec l'acétone excepté dans la vitesse avec laquelle ils se prennent en un feutrage. Quand le dissolvant n'est pas miscible avec l'eau comme c'est le cas par exemple avec l'acétate d'amyle ou la nitro-benzine, le précipité se coagule avec beaucoup de difficulté.

Il semble que le feutrage du coton nitré récupéré de ses dissolutions est une des raisons pour laquelle on le trouve plus approprié à certains emplois industriels que d'autres celluloses. Le feutrage semble être une fonction des cuticules. Le coton partiellement dissous dans la liqueur cupro-ammoniacale peut se feutrer et ressembler à du papier.

Le fait que l'état primitif du coton nitré influe sur le produit final manufacturé et que le coton nitré non réduit en pulpe fournit un feutrage plus fibreux que celui qui a été mis en pulpe peut expliquer le fait que le coton nitré non réduit en pulpe est employé dans la fabrication de la soie artificielle pour lui assurer une résistance plus considérable à la traction.

On a beaucoup travaillé récemment la question des hydrosols organiques et inorganiques. Graham et d'autres ont étudié les colloïdes provenant de substances inorganiques dans les dissolvants organiques; mais, à la connaissance de l'auteur aucunes recherches n'ont été faites sur quelque colloïde dans lequel le corps dissous et son dissolvant seraient tous les deux organiques comme c'est le cas pour le coton nitré dont tous les dissolvants sont organiques.

Les recherches poursuivies par l'auteur présentent des difficultés qui sont accrues par ce fait qu'elles portent sur un corps qui parait, en solution, retenir une partie tout au moins de sa structure physique ; d'autres difficultés sont encore à vaincre pour expliquer le fait de la dissolution *solide* du coton nitré dans le camphre nitré. Jusqu'à présent M. de Mosenthal n'a constaté aucune structure organisée dans le coton nitré retiré du celluloïde.

Devons-nous regarder ces dissolutions comme des colloïdes ou bien comme des liquides tenant en suspension des particules finement divisées. L'examen microscopique des pellicules et des précipités obtenus comme nous l'avons vu plus haut avec le nitro-coton semble donner raison à cette dernière manière de voir ; et, suivant l'auteur, le fait que l'on ne puisse, sous le microscope, reconnaître les particules du nitro-coton dans ses solutions ne doit pas militer contre elle. Il est vrai que d'après Lottermoser les particules doivent avoir moins d'un demi-millième de millimètre pour être invisibles dans une solution et nos particules sont beaucoup plus grosses. Mais il est certain d'autre part que la visibilité de particules très tenues en suspension dans un liquide ne dépend pas seulement de leur dimension, mais aussi de la différence existant dans les indices de réfraction de la matière en suspension et du véhicule. Dans le cas qui nous occupe le liquide qui baigne qui imprègne la nitrocellulose tend à diminuer la différence qui peut exister entre les indices de réfraction et par conséquent réduit les chances de visibilité des particules. D'ailleurs, dans une dissolution de coton nitré, même à 0,5 pour cent, filtrée à travers un filtre Pasteur, on peut voir un léger trouble à l'aide d'un éclairage approprié lorsqu'on examine celle-ci sous une épaisseur suffisante comme par exemple dans le tube de 20 centimètres du polarimètre.

D'un autre côté nous ne devons pas oublier que les solutions qui nous occupent peuvent être filtrées à travers une matière dense, comme la porcelaine dégourdie. L'auteur n'a pas encore essayé de dialyser les solutions de nitro-coton. C'est Tyndall qui le premier a trouvé qu'un rayon de lumière, concentré au moyen d'une lentille, passant à travers un colloïde et examiné avec un seul prisme de Nicol se trouvera être polarisé. On a cru pouvoir baser sur ce fait un moyen de reconnaître à une substance le caractère de colloïde, mais il y a des exceptions. L'auteur a reconnu que des dissolutions de coton nitré dans l'acétone, l'alcool éthéré, ou l'éther acétique ne polarisent pas la lumière.

On peut encore mentionner qu'aucune séparation de corps solides ne se produit quand des solutions de coton nitré sont soumises à la force centrifuge dans un appareil convenable, pas plus d'ailleurs que lorsqu'il s'agit des solutions de coton dans la liqueur cupro-ammoniacale.

Il est évident que d'autres recherches sont encore nécessaires.

Depuis sa conférence, M. de Mosenthal écrit au *Journal of the Chemical Society* : « J'ai pu récemment « réussir à dialyser une solution de nitro-coton à 0,5 $^0/_0$. Après 24 heures, une quantité suffisante de « la matière avait passé à travers le diaphragme de parchemin dans l'acétone extérieure pour per- « mettre la production de couches solides après évaporation du liquide et pour obtenir un précipité « par addition d'eau à l'acétone ».

L'intéressante communication de M. de Mosenthal que l'on vient de lire a donné lieu à la discussion suivante entre les membres de la Section de Londres de la Society of Chemical Industry. Sir William Ramsay expose que les phénomènes du mouvement brownien ont toujours lieu quand des particules extrêmement tenues sont en présence dans un liquide ; on peut les concevoir si petites qu'elles deviennent invisibles et cependant leur présence sera révélée par la polarisation de la lumière. On peut même imaginer ces particules de dimensions si réduites qu'il n'y aura plus polarisation de la lumière, cependant ces particules donneront lieu à un très rapide mouvement brownien. La question du passage à travers un filtre Pasteur d'un liquide tenant en quelque sorte en solution des particules aussi ténues est des plus intéressantes. MM. Linder et Picton ont étudié le passage de différentes matières colorantes à travers un filtre Pasteur. Ils ont reconnu qu'une matière colorante bleue, possédant un poids moléculaire très élevé ne pouvait pas traverser la porcelaine dégourdie, la molécule étant sans doute trop grosse. Ces messieurs ont même pu effectuer une sorte de séparation entre différentes substances suivant leur poids moléculaire : les unes pouvaient filtrer à travers le filtre Pasteur, les autres non. Il faut croire en ce qui concerne le coton, que sa molécule est assez petite pour pouvoir filtrer bien qu'*a priori* cela semble étonnant ; ou bien, ce qui paraît encore plus improbable, que les particules se glissent comme des vers à travers les pores du filtre et qu'elles reprennent ensuite leur forme sphérique. La mesure de pression osmotique procurerait sans doute un excellent moyen d'investigation dans les recherches poursuivies par M. de Mosenthal. Il va sans dire qu'on ne pourrait déterminer cette pression en abaissant le point de congélation du liquide, il faudrait la mesurer directement. La difficulté consisterait à conserver la température rigoureusement constante, car l'instrument dont on se sert fonctionne en somme comme un thermomètre. Cependant, faute de mieux, on pourra peut-être trouver dans la détermination d'une façon ou de l'autre, de la pression osmotique un utile moyen d'investigation pour de nouvelles recherches.

Le Dr Robertson confirme ce qu'à dit l'auteur au sujet des grandes différences de viscosité des solutions de nitro-cotons de même teneur en azote et de même solubilité suivant la manière dont ils ont été nitrés. En se servant d'un viscosimètre un peu différent de celui de M. de Mosenthal et dans lequel une solution de nitro-coton dans l'acétone s'écoulait d'une pipette à très fine ouverture et mesurant la durée de l'écoulement d'un volume donné, le Dr Robertson a constaté qu'un nitro-coton contenant 13,2 $^0/_0$ d'azote et possédant une solubilité de 3 à 4 $^0/_0$ mais fabriqué de deux façons différentes pouvait présenter une viscosité de 1, l'autre de 6.

Le Dr Silberrad n'est pas d'accord avec M. de Mosenthal quand il suppose que la nitro-cellulose n'est pas un mélange de *produits définis*. Pour appuyer cette assertion M. de Mosenthal a rappelé le fait que les constantes concernant la viscosité de nitro-celluloses préparées suivant différentes méthodes, mais de même teneur en azote varient entre elles ; il s'appuie également sur ce que certains dissolvants spéciaux agissent ou n'agissent pas sur des celluloses nitrées cependant à la même teneur en azote. Mais on peut expliquer aussi bien ces deux faits si on suppose que les nitro celluloses considérées sont des mélanges de composés définis· Si, par exemple, l'une des nitro-celluloses est soluble dans l'alcool éthéré c'est qu'elle est un mélange de nitro-cellulloses de teneurs en azote presque identiques ; si au contraire elle est insoluble c'est qu'elle est le mélange de deux nitro-celluloses dont l'une est fortement et l'autre faiblement nitrée, ce mélange ayant la même teneur moyenne en azote que la nitro-cellulose soluble dans l'alcool éthéré. Suivant des expériences récentes du Dr Silberrad, la vitesse de décomposition à haute température et sous certaines conditions d'une nitro-cellulose donnée, moyennement nitrée et soluble dans l'alcool éthéré a semblé lui être propre tandis que les résultats obtenus en déterminant la vitesse de décomposition d'une autre nitro-cellulose (de même teneur en azote) mais insoluble dans l'alcool éthéré coïncidait de très près avec celle d'un mélange de deux nitro-celluloses dont l'une était faiblement, l'autre fortement nitrée et qui toutes deux d'ailleurs étaient insolubles dans l'alcool éthéré.

Le Professeur Hodgkinson estime que nous ne sommes pas encore en mesure de pouvoir discuter sur le problème de la nitration des celluloses. Pour lui il ne peut encore se prononcer sur le point de savoir s'il se forme des produits définis dans cette nitration ou bien si, comme le pense le Professeur Will, la nitration s'opère graduellement de telle sorte que l'on peut obtenir toutes sortes de degrés intermédiaires dans la teneur en azote. Néanmoins, d'après les résultats de récentes recherches, il pencherait plutôt pour la manière de voir de Will.

M. O. Guttmann affirme qu'il n'y a point de stages définis dans la nitration des celluloses, mais bien une élévation graduelle de la teneur en azote depuis les produits faiblement nitrés jusqu'à ceux qui le sont au maximum. C'est en 1901 que cette assertion de M. O. Guttmann parut pour la première fois dans la *Chemiker Zeitung* et le Professeur Will en fait mention dans une note de l'un de ses articles. Toutefois elle fut combattue par le Dr Silberrad et, cependant on peut donner des raisons aussi bonnes — peut-être même meilleures — en faveur de l'opinion que les nitro-celluloses ne sont pas des produits définis. Ce que M. de Mosenthal a dit au sujet de certaines celluloses qui nitrées, à la même teneur en azote sont les unes complètement solubles, les autres complètement insolubles, dans le même réactif vient bien montrer l'imposibilité que les nitro-celluloses considérées soient des mélanges.

Comme M. de Mosenthal, M. O. Guttmann n'a pas expérimenté même le quart de tous les dissolvants de la nitrocellulose qui ont été indiqués dans les brevets et il a admis leur efficacité sans démonstration. Mais ces faits qui ont été mentionnés par M. de Mosenthal sur les différences qui existent dans la solubilité du coton nitré réduit ou non en pulpe et celui que ce dernier est employé pour la préparation de la soie artificielle sont bien connus de ceux qui ont eu l'occasion de suivre, dans une usine, la fabrication de ce textile. Il est curieux de constater par exemple, dans cette fabrication que la nitro-cellulose fibreuse se dissout rapidement à peine est-elle en contact avec le dissolvant et cependant que si on filtre cette solution (qui paraît en somme très suffisamment limpide à l'œil) à travers un milieu approprié, le filtre retient une grande quantité de matières qui obstrueraient les filières extrêmement fines du « ver à soie ». On nomme ainsi l appareil, en verre, d'où sort, en un jet extrêmement ténu la solution de cellulose nitrée qui fournira le fil de soie artificielle. On peut se rendre compte ainsi que la dissolution n'est jamais parfaite, même si le dissolvant est énergique et si l'opération est conduite avec tout le soin désirable. M. O. Guttmann se demande même s'il serait possible d'obtenir une solution de ntiro-cellulose à 2 % ou même à 0,5 % seulement qui filtrée à plusieurs reprises à travers un filtre Pasteur pourrait être filtrée une dernière fois sans laisser de fibres sur la porcelaine. Et si l'on considère maintenant que les solutions préparées pour la fabrication de la soie artificielle sont beaucoup plus concentrées, au point que pour les filtrer il faut les soumettre à une pression considérable, on comprend combien la question se complique encore.

M. Cross explique que la cellulose se combine en formant des composés parfaitement définis avec certains radicaux donnant ainsi par exemple un tétracétate, un trinitrate, un dibenzoate ; non seulement ces produits diffèrent profondément de la substance primitive, mais on peut encore les convertir en solides parfaitement définis comme des fils, ou des pellicules dont les constantes physiques peuvent être mesurées avec précision. Les comparaisons que l'on peut faire entre ces constantes fournissent une base scientifique de premier ordre pour des recherches. Comme exemple M. Cross cite une expérience de Bronnert (*Rev. Gen. Mat. Col.*, 1900) : on prend un écheveau de coton dont on connait les dimensions, le poids, etc., puis on mesure sa résistance à la rupture. Après avoir été nitré à froid on mesure à nouveau sa résistance à la rupture et on constate qu'elle a à peine changé. En d'autres termes, la cellulose a pu se combiner avec 70 à 80 % de son poids de radical AzO^2 et cependant sa structure est à peine altérée, pas plus, en un sens que sa constitution intime ou ses propriétés fondamentales ne le sont. Il en de même des celluloses acétylées. La cellulose peut se combiner avec 80 à 90 % de son poids du radical acétyle et cependant conserver les propriétés de la cellulose primitive.

Le xanthate de cellulose qui est un composé soluble dans l'eau peut aussi être converti en solides réguliers.

Il faut rapprocher le fait d'une cellulose qui peut se combiner avec 80 % de AzO^2 sans être modifiée dans sa structure fondamentale avec celui des hydrates de bases inorganiques à caractère colloïdal dont la combinaison avec l'acide nitrique amène une désorganisation entière et complète de leur constitution intime. Il faut donc croire que si la cellulose résiste aussi bien qu'elle le fait à un agent aussi énergique par exemple que l'acide nitrique, si elle conserve intactes toutes ses propriétés physiques c'est

qu'elles sont sans doute indépendantes des groupements hydroxyliques et au contraire dépendantes d'un groupement probablement très intime des atomes de carbone formant sa molécule. Ce groupement doit résister même au cours de réactions chimiques intenses, telles, par exemple, que celles qui ont lieu lors de la formation, puis de la décomposition du xanthate de cellulose.

M. Cross estime que M. de Mosenthal a traité son sujet d'une manière à la fois pratique et captivante. Il l'engage à poursuivre ses recherches du côté des acétates, les benzoates et autres dérivés de la cellulose de la même manière qu'il les a entreprises pour ses composés nitrés, également de se mettre en rapport avec tous ceux qui s'occupent comme lui d'éclaircir l'important problème scientifique qu'il s'est proposé.

Le Dr Goldsmith remercie d'abord M. de Mosenthal pour son intéressante communication au nom de tous les industriels qui ont affaire à la nitrocellulose. Il est impossible, dit le Dr Goldsmith, de passer en revue chacun des dissolvants cités par M. de Mosenthal, mais leur pouvoir est extrêmement variable. Par exemple le camphre dissous dans le sulfure de carbone n'est pas un dissolvant de la nitro-cellulose bien qu'il figure dans la liste dressée par le conférencier.

En ce qui concerne la viscosité des solutions de colloïdes, le Professeur Quincke a démontré qu'elle variait pendant les premières heures qui suivaient leur préparation avant de devenir constante. Les solutions de colloïdes dont il fait mention, c'est-à-dire la gélatine et l'eau, également l'albumine et l'eau se comportent exactement comme s'il se trouvait en présence, juxtaposées l'une contre l'autre, deux solutions possédant une tension superficielle commune et aussi comme si des filaments d'une solution concentrée nageaient dans une solution plus étendue. Un fait intéressant, qui semble général à tous les colloïdes est celui qu'au début de la dissolution d'une substance de ce genre, on peut reconnaître qu'il se forme deux solutions, l'une épaisse contenant 90 $^0/_0$ du colloïde et 10 $^0/_0$ du dissolvant, l'autre peu chargée au contraire, renfermant 10 $^0/_0$ du colloïde et 90 $^0/_0$ du dissolvant.

Certaines expériences conduites dans les milieux industriels qui s'occupent de la fabrication du celluloïde ont démontré que la fibre du coton nitré pourrait disparaître, entrer matériellement en solution, puis reparaître plusieurs mois après au sein de cette solution. La fibre du coton nitré, dissoute, ayant pris par exemple l'apparence d'une feuille parfaitement transparente de celluloïde, on put voir plusieurs mois après apparaître sous l'influence des conditions de l'expérience le spectre pour ainsi dire de cette fibre à l'état de filaments qui, peu à peu se matérialisèrent, augmentèrent tellement que la feuille de celluloïde devint absolument opaque. Les fibres du coton nitré s'étaient donc précipitées de leur solution ; l'examen de celles-ci montrait qu'elles étaient profondément altérées, elles ne polarisaient plus la lumière, par exemple.

Pour examiner les dissolutions de coton nitré dans les différents solvants, le Dr Goldsmith dit que l'appareil exposé l'année dernière par Zgismondy à la Deutsche naturforscher Versammlung rendrait probablement de grands services. Zgismondy le décrit comme « un appareil destiné à rendre visibles les particules ultra-microscopiques ».

Le Dr Divers ne trouve pas que les raisons données jusqu'à présent en faveur de l'opinion que la nitration du coton fournit des produits à teneurs sans cesse croissantes, continues, en azote, soient suffisantes. Sans doute on doit reconnaître avec M. Cross que la cellulose est une substance très remarquable au point de vue chimique et il est dangereux de trop généraliser à son sujet. Mais le fait relaté par M. de Mosenthal et confirmé d'ailleurs par d'autres, que du coton nitré de diverses manières mais contenant cependant la même proportion d'azote, peut être ou ne pas être soluble dans un même véhicule donné paraît péremptoire au Dr Divers en faveur de l'existence de composés nitrés, définis, du coton. Comme le Dr Silberrad, il estime qu'il peut y avoir, à la même teneur en azote, soit des mélanges de cotons très fortement ou très faiblement nitrés. Comment expliquer autrement cette différence dans la solubilité des deux nitro-cotons ?

Sir William Ramsay vient de dire qu'il ne croyait pas que les granules microscopiques de la cellulose pussent passer sous pression au travers d'un filtre Pasteur, en se glissant comme des vers au milieu de la substance du filtre. Pour le Dr Divers, il n'y a aucune impossibilité à cela. On sait que les leucocytes du sang traversent les parois des capillaires bien qu'on ne puisse y reconnaître aucuns pores. Sous le microscope on peut voir les leucocytes passer à travers les membranes des capillaires par ce même procédé d'élongation qui semble au Dr Divers la seule façon d'expliquer le passage des granules intercuticulaires du coton à travers la paroi d'un filtre Pasteur.

M. de Mosenthal a dit que la liqueur de Schweitzer ou le chlorure de zinc acidifié par l'acide chlorhydrique avaient la propriété de dissoudre la fibre du coton, en particulier ses cuticules et qu'on pouvait reprécipiter les cuticules de ces solutions avec leur structure primitive. Cela semble absolument impossible : un corps organisé entrant en solution perd de ce fait sa structure et ne peut plus la retrouver par précipitation. Il faut croire plutôt que les fragments des cuticules doivent devenir transparents et invisibles grâce à la réfrangibilité du dissolvant, pratiquement identique à celle de la matière. Pour le Dr Divers, la cellulose n'entre pas en solution d'une manière véritable.

M. Arthur Marshall fait remarquer que les opérations dans lesquelles on précipite la cellulose à l'état fibreux de sa solution peuvent être répétées avec d'autres colloïdes, qui, primitivement ne possédaient aucune structure fibreuse. Lorsqu'on dissout par exemple de la gutta-percha dans le chloroforme ou la benzine et que cette solution est versée dans de l'alcool, on obtient la gutta-percha sous forme de fibres. Ces fibres ne sont pas absolument semblables à celles du coton reprécipité de ces solutions mais elles leur sont cependant comparables. On pourrait sans doute obtenir des résultats semblables avec d'autres colloïdes, ce qui prouverait que ceux-ci ont une tendance à se reformer à l'état de fibres dans certaines conditions. On peut retrouver un autre point de ressemblance entre le coton et les colloïdes. Le premier nitré, fournit des solutions possédant des degrés de viscosité différents suivant les traitements physiques auxquels il a été exposé. De même le caoutchouc soumis trop longtemps à l'action des laminoirs finit par perdre une grande partie de ses propriétés physiques, tandis que sa composition chimique

semble ne pas varier, au moins autant qu'on peut en juger. Ces propriétés seraient donc plutôt générales aux colloïdes que particulières à la cellulose.

Le Professeur Mills rappelle qu'il faut plusieurs mois pour que la dissolution de coton-poudre dans le mélange alcool-éther (collodion) soit parfaite. Les différences de viscosité dans les dissolutions d'un même corps doivent provenir probablement de la manière dont la substance a été préparée, de la température à laquelle la solution a été soumise et sans doute aussi de l'âge de cette solution.

Le Président, M. W. Reid félicite M. de Mosenthal de sa découverte des stomates de la fibre du coton stomates qui avaient échappé jusqu'à présent aux nombreuses personnes qui se sont occupées des nitro-celluloses. Il pense que la cellulose n'est pas un produit initial des végétaux, mais plutôt le produit final de leur activité, un résidu provenant de la transformation de plusieurs autres substances. On aurait tort de considérer la cellulose comme une entité au point de vue chimique ; cette substance n'est pas simple, elle est d'une structure extrêmement compliquée. La constitution chimique de la cellulose n'a pas encore été établie et tant que ce problème n'aura pas été résolu, il sera impossible de bien se rendre compte de la nature véritable des dérivés de la cellulose. M. Cross, il est vrai, en a préparé quelques-uns qui ont des caractères assez définis, assez réguliers ; mais d'un autre côté, nous avons toute une série de nitrocelluloses possédant des teneurs en azote variant entre un minimum et un maximum, mais encore des produits qui possèdent la même teneur en azote n'ont cependant pas le même coefficient de viscosité une fois en solution. Il faut donc que ces produits soient totalement différents. De plus, bien que considérées toutes comme pures, les celluloses provenant de diverses sources se conduisent très différemment à la nitration.

M. de Mosenthal répond en quelques mots aux remarques qui viennent de lui être faites et fait observer en passant que sa conférence portait, non pas sur la cellulose, mais bien sur le coton. Il poursuit ses expériences sur la cellulose du bois, du chanvre et autres celluloses, et il espère pouvoir prouver que certaines d'entre elles se comportent tout différemment sous l'action des dissolvants. Il a considéré tout d'abord les solutions de coton comme le produit de la suspension de particules extrêmement tenues de la substance dans le liquide ces particules étant tellement fines que la solution paraissait parfaitement limpide. Mais le fait (à côté de bien d'autres) que ces solutions ne polarisent pas la lumière, l'ont amené à se demander s'il avait affaire à une réelle solution ou à une pseudo-solution. Le problème pourra être résolu sans doute à l'aide de la dialyse et de la pression osmotique. En attendant la difficulté consiste à déterminer celle-ci à une température constante quand on se sert de dissolvants volatils.

M. de Mosenthal regrette de ne pouvoir encore répondre à tous ceux qui l'ont interrogé sur la question de la nitration et, en particulier, sur le point de savoir si les nitro-celluloses sont ou non des mélanges. Quant à l'étude de la viscosité des solutions il lui paraît qu'elle est intimement liée à celle de la constitution de la cellulose puisque la viscosité est considérée, après tout, comme une fonction de la grandeur de la molécule. Ce sont encore de nombreux et de difficiles problèmes à résoudre. En somme, comme un expérimentateur le disait récemment à M. de Mosenthal : « Nous sommes bien plus éloignés de connaître la formule de constitution de la cellulose que de connaître celle de l'albumine. »

Dissolvants de la nitro-cellulose

Acide nitrique à 80° C.

Acide sulfurique.

Alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, isobutylique et amylique.

Méthylal, acétal, aldéhyde isovalérique et ses dérivés, autres aldéhydes ; acétone, diéthylacétone, propione, dibutyl, dipentyl, méthyl-éthyle, méthyl-propyle, méthyl-butyl, méthyl-amyle, éthyl-butyle acétones.

Ether éthylique à basses températures (-100°, au-dessous du point de congélation de l'alcool à 95° C).

Ether amylidène-diéthylique et éther amylidène-diméthylique. Ether méthyl-amylique.

Acide acétique glacial, acide butyrique.

Acide sulfovinique, éthers (*esters*) chlorhydrique et nitrique. Nitrates d'amyle, nitrates de méthyle et d'amyle.

Nitro-glycérine ; nitro-mannite.

Les éthers méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique des acides suivants : formique, acétique, butyrique, valérianique, oxalique, succinique, sébacique, tartrique, citrique et leurs dérivés nitrés, chlorés, bromés, chloro-nitrés, chloro-bromés, acétylés et benzoylés.

Les éthers alkylés des acides ayant agi sur les graisses, les huiles, — leurs savons.

L'acétine, le chloracétate de chloramyle.

Les glycérides des acides acétique et chlorhydrique tels que l'acéto-chlorhydrine et la diacéto-chlorhydrine.

L'ammoniaque dissoute dans l'éther éthylique.

Le mélange des alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, isobutylique et amylique avec l'un des corps suivants :

a) Ethers méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique.

b) Les aldéhydes telles que : l'acétaldéhyde et leurs composés avec l'alcool comme le méthylal, l'acétal, etc.

c) Les acides acétique, lactique, levulinique, oxalique, tartrique, citrique.

d) Les éthers des acides dénommés en *c*.

e) Les sels des acides mentionnés en *c*, ainsi que ceux des acides chlorhydrique et sulfovinique avec l'ammonium, le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum, l'aluminium, le zinc pourvu que ces sels soient solubles dans l'alcool.

Les alcools polyatomiques tels que le glycol et le glycérol mélangés avec les éthers des acides acétique, lactique, lévulinique, oxalique, tartrique et citrique.

La palmitone et la stéarone en solution alcoolique.

L'alcool en imprégnation, puis la solution dans les alcalis caustiques ou les sulfures de sodium, de potassium ou d'ammonium.

La benzine.

L'esprit de bois distillé sur le chlorure de calcium, le chlorure de zinc ou le chlorure de manganèse.

L'alcool méthylique ozonisé, le fusel oil, l'acétone, l'acétal, l'éther amyl-éthylique ozonisés.

Le produit de la distillation d'un mélange d'alcool méthylique, d'alcool amylique, de benzine et d'acide acétique.

Le benzol, l'aniline, la pyridine.

Les dérivés nitrés, chlorés, bromés, chloro-nitrés, bromo-nitrés des hydrocarbures aromatiques.

Les dérivés acétylés et benzoylés, les amines secondaires aromatiques.

Les acétones solides telles que la méthylnaphtylacétone, la dinaphtylacétone et les dérivés correspondants du naphtol ainsi que les éthers de ces acétones.

La benzylidène acétone.

La paranitro-benzaldéhyde.

L'acide phtalique, l'acide phtalonique et leurs anhydrides.

La coumarine.

La benzéine.

Les éthers des acides inorganiques avec le phénol et le naphtol.

Les éthers méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique des acides : benzoïque, toluique, mésitylénique, hippurique et phtalique ainsi que les dérivés chlorés, bromés, nitrés, chloro-nitrés, bromo-nitrés, acétylés et benzoylés de ces éthers.

Les éthers des nitro-phénols.

Les éthers du phénol et les dérivés des acides aliphatiques monovalents et polyvalents tels que les acides : carbonique, formique, propionique, tartrique et citrique (on mentionne en particulier dans cette classe : l'éther diphénylcarbonique, l'éther naphtolpropionique, le diacétylrésorcinol, l'acétylnaphtol, l'acétylchloronaphtol, l'acétylnitronaphtol).

Les éthers phosphoriques des dérivés halogénés ou autres des phénols, crésols, naphtols. Les éthers de l'acide thiophosphorique avec les phénols, crésols, naphtols et leurs produits de substitution (Exemple : Triphényl et trinaphtylphosphates, monochlorotricrésylphosphate, tétranitrotrinaphtylphosphate, tricrésylthiophosphate, dichlorodiphénylthiophosphate, dinitrotrinaphtylthiophosphate).

Les éthers des acides phtalique et phtalonique.

Les glycérides de l'acide benzoïque, de l'acide hippurique.

Les anilides et leurs homologues (formanilide, acétanilide, acétotoluidine, acétoxylidine).

Les dérivés acidyliques des amines secondaires ne contenant que des radicaux aromatiques (Formyldiphénylamine, acétyldiphénylamine, acétylphényltolylamine, acétylphénylnaphtylamine, par exemple).

L'α et le β-naphtol, et l'anthraquinone en solution alcoolique.

La créosote.

Le camphre.

Les dérivés chlorés, bromés, nitrés, chloronitrés, bromonitrés du camphre.

La thuyone.

La pulégone.

L'huile de camphre (?)

L'huile de camphre, la térébenthine, l'huile de carvi ozonisées.

Le camphre artificiel (terpènes dissous dans l'alcool).

Les huiles de résine (?) et les résines nitrées.

Le camphre dissous dans l'acide sulfureux, le sulfure de carbone, les hydrocarbures, l'alcool, l'éther.

Les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, isobutylique et amylique mélangés avec :

a) Les aldéhydes comme la benzaldéhyde et ses composés avec l'alcool.

b) Les nitrophénols, aminophénols ; l'acide hydroxybenzoïque.

c) Les nitro-dérivés solubles dans l'alcool des hydrocarbures aromatiques.

d) La pyridine, la quinone et leurs homologues.

Les acétones brutes mélangées avec la benzaldéhyde.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Sur les progrès effectués dans la fabrication de l'acide sulfurique et leurs résultats

Conférence de **M. Oscar Guttmann**,
devant la section de Manchester de la société de chimie industrielle, décembre 1903.

La publication des brevets pris par la « Badische Anilin und Sodafabrik » pour la fabrication de l'acide sulfurique « par contact » a produit une révolution dans cette industrie si importante. Un certain nombre d'appareils, basés sur le même principe, ont été brevetés depuis et plusieurs usines ont adopté l'un ou l'autre de ces appareils. Ceci, ajouté au fait que la « Badische Anilin und Sodafabrik » et d'autres industriels ont peu à peu supprimé leurs chambres de plomb, a causé une grosse émotion aux fabricants d'acide sulfurique. Les appréhensions de certains d'entre eux devinrent même plus sérieuses quand les prix furent menacés. Le groupe des petits industriels sembla cependant devoir renoncer à adopter le nouveau procédé, lorsqu'il fut reconnu que la plus petite installation de fabrication d'acide sulfurique par contact ne devenait possible qu'à partir d'une production de 20 tonnes de monohydrate par jour. Néanmoins, il paraissait à l'auteur que bien des difficultés avaient besoin d'être surmontées avant que les différents appareils nécessaires à ce procédé fussent parfaits. et que la rivalité créée entre la nouvelle et l'ancienne méthode montrerait bientôt combien cette dernière était encore susceptible de perfectionnements.

Un certain nombre de ceux-ci, les uns nouveaux, les autres plus anciens, sont maintenant appliqués au procédé des chambres et les résultats remarquables, qu'on en prétend obtenir, peuvent bientôt le mettre en meilleure posture vis à-vis de son rival. L'auteur a eu, pendant ces deux dernières années, plusieurs occasions de voir en détail un grand nombre de fabriques d'acide sulfurique modernes ou modernisées, et il est donc à même de donner au public un rapport impartial sur les derniers développements de cette branche de la grande industrie chimique.

Toutes les réactions chimiques qui se passent dans le procédé des chambres ont été étudiées avec soin par Lunge et autres et on peut espérer que ces réactions sont à présent parfaitement connues. C'est donc le côté physique et mécanique du procédé qui réclame, à l'heure actuelle, le plus d'attention et c'est dans cette voie que l'on peut encore attendre bien des perfectionnements. Ainsi les fours de grillage ordinaires qui nécessitent beaucoup de main d'œuvre ont été abandonnés, quand il s'agit d'obtenir une forte production, pour des fours mécaniques tels que ceux de Herreschoff, Mac Dougall, Frasch, etc., etc. Les pyrites que l'on peut griller dans ces fours doivent être réduites en poudre très fine; il en résulte beaucoup de poussières et, par conséquent, on doit prévoir de grandes chambres pour qu'elles puissent s'y déposer, ce qui ne se produit pas d'ailleurs toujours d'une manière satisfaisante. Cet inconvénient a amené certaines usines à abandonner les fours de grillage mécaniques, tandis que d'autres industriels en font l'essai en les modifiant plus ou moins. Ainsi, par exemple, dans certaines usines on a créé des chambres à poussière « tangentielles » sur le principe des chambres à acide de Meyer et ce système semble donner de très bons résultats.

En ce qui concerne les tours de Glover, il est maintenant d'un usage plus courant de les garnir intérieurement avec des segments en lave de Volvic ainsi que Delplace le faisait déjà il y a vingt ans. Cette manière de faire présente l'avantage d'un petit nombre de joints et, par conséquent, l'édifice n'est pas aussi susceptible de s'effondrer ou de jouer comme avec une garniture en briques. Il reste à trouver une matière parfaite pour le garnissage de la tour. L'enquête qui a été faite en Angleterre par M. Spencer sur l'efficacité de l'emploi des cylindres fit abandonner ceux-ci.

Le bien fondé de cette manière de voir est maintenant reconnu à l'étranger. Les cylindres sont cependant préférables aux briques, s'ils sont bien empilés. Les briques possédant une ouverture centrale et des rainures à leur partie supérieure, rainures qui retiennent une certaine couche d'acide, fonctionnent assez bien; on les emploie quelquefois. En Amérique, on préfère le garnissage en quartz car il est plus facile à débarrasser des grandes quantités de poussières produites par les fours mécaniques.

L'auteur espère qu'un jour ou l'autre cette question des poussières sera résolue, l'acide du Glover se trouvant réellement souillé par son contact avec les boues formées par ces poussières. Si on pouvait, au contraire les retenir, soit à l'aide de chambres appropriées, soit à l'aide de filtres, etc., etc., même s'il fallait faire ensuite la dépense de réchauffer les gaz, on obtiendrait un acide qui, pour bien des emplois, serait meilleur.

La vieille méthode des fours à nitrate se meurt; actuellement elle est pour ainsi dire inconnue sur le continent; tout le monde introduit l'acide nitrique par la tour de Glover. Cette manière de faire permet de régulariser plus exactement l'admission des gaz nitreux et il en résulte une grande économie (1).

La tour de Gay-Lussac a été bien perfectionnée et il est certain qu'on va encore faire plus dans ce sens. Le garnissage intérieur en coke a été abandonné presque partout et remplacé par des matériaux inattaquables par l'acide sulfurique nitreux. Des anneaux, des terrines, en un mot toutes sortes de

(1) L'auteur, à cet endroit de sa conférence profite de l'occasion pour faire remarquer que la nouvelle édition de l'important ouvrage du prof. Lunge sur l'industrie de l'acide sulfurique présente dans la partie qui traite de la fabrication de l'acide nitrique quelques inexactitudes se rapportant à son procédé (procédé Guttmann). Ces inexactitudes proviennent de renseignements erronés fournis au prof. Lunge en dehors et sans l'autorisation de l'auteur.

pièces en poterie moulée, sont maintenant soigneusement et symétriquement empilées dans les Gay-Lussac ; mais, suivant l'auteur, on laisse les gaz passer avec trop de rapidité au travers et, par conséquent, on est amené à construire des tours trop hautes. L'emploi d'assiettes et de boules creuses en poterie gagne du terrain et le résultat en est certainement plus efficace. Il devient fréquent maintenant de construire deux tours de Gay-Lussac basses, plutôt qu'une seule tour haute et cela est sans doute plus rationnel, puisque les gaz ont ainsi moins de tendance à suivre une course rectiligne, ce qui favorise leur absorption. Egalement parce qu'en cas de réparation à l une des tours, on peut toujours marcher avec l'autre. L'emploi d'une tour de Gay-Lussac centrale, laquelle reçoit les gaz de sortie de deux ou plusieurs séries de chambres, procure une certaine économie de nitrate. Cette manière de faire devient de plus en plus en faveur.

On a beaucoup dit et beaucoup écrit sur les tours intermédiaires. Ceux qui prétendent que celles-ci peuvent remplacer entièrement les chambres, n'envisagent pas convenablement, suivant l'auteur, les effets mécaniques qui s'y passent. Sans doute, les tours intermédiaires produisent beaucoup plus d'acide, à volume égal, que les chambres. Cependant le rôle de ces dernières, ne réside pas tant dans la production de la masse de l'acide que dans la condensation de ses dernières parties. La fonction propre d'une tour intermédiaire est de favoriser les réactions chimiques et mécaniques, et celle de la chambre de laisser au brouillard d'acide le temps et l'espace nécessaire à sa condensation. Toutes les tours examinées par l'auteur, construites sur ce principe et dont les dimensions, ainsi que celles des conduits d'admission et de sortie étaient bien proportionnées, fonctionnaient parfaitement. M. Gilchrist (*Jour. of Soc. chem. Industry,* 1899, p. 466) dit : « Plus les gaz se trouveront en contact avec des obstacles, plus « la réaction sera entière et plus il y aura production d'acide sulfurique ; et celui-ci trouvera dans les chambres le milieu le plus favorable à sa condensation ».

Lorsque les gaz sont encore chauds, par exemple immédiatement après le Glover ou après leur sortie d'une chambre de petite longueur, les tours de Gilchrist, telles qu'elles sont décrites dans « Minéral Industries », VII, 1899, sont très efficaces. Ces tours sont en plomb et elles sont traversées par un grand nombre de tubes en plomb de section circulaire ou ovale communiquant avec l'air. Ces tubes refroidissent fort bien les gaz. Quand, cependant, la température des gaz ne dépasse pas 80°C., l'usage de tours remplies de pièces en poterie est plus à recommander ; si on emploie un remplissage formé de boules creuses, il supportera très bien une température même supérieure à 100°. Dans ce genre de tours les réactions sont indubitablement plus énergiques. Les tours intermédiaires, grâce à leur haute capacité de production ont permis une réduction considérable dans le volume à donner aux chambres, ou bien, ajoutées à une installation déjà existante, elles ont permis une forte augmentation de rendement.

Des améliorations importantes ont été introduites dernièrement dans la construction et la conduite des chambres ; il y avait, en effet, et il y a encore beaucoup à faire dans ce sens. En fait, dans le passé, on avait essayé de placer des plaques en verre, des chicanes en plomb, etc., dans les chambres, mais avec un succès relatif parce qu'on ignorait encore bien exactement ce qui s'y passait. On avait imaginé des sortes de colonnes creuses réfrigérantes dans l'intérieur des chambres, car on supposait à cette époque, d'après Lunge, que leur rôle principal était de refroidir le mélange gazeux. Il suffisait cependant de calculer la proportion de surface réfrigérante supplémentaire, ainsi obtenue, pour se rendre compte que l'effet produit serait bien minime, malgré cela, cette modification aidait au mélange des gaz et, par conséquent, favorisait les réactions. Dans le même but, celui de refroidir les gaz, Meyer faisait pénétrer par le toit de la chambre un grand nombre de tubes dans lesquels circulait de l'eau, et ce dispositif donna naturellement un meilleur résultat que celui produit par les colonnes réfrigérantes.

Il n'y a guère qu'au cours de ces quatre dernières années qu'on trouva quelque chose de mieux. On attacha d'abord plus d'importance aux dimensions des chambres ; il fut de règle de les faire plus petites au lieu de les faire très longues, et la tendance actuelle est de leur donner plus de hauteur que de largeur. Dernièrement, Hartmann a construit une usine avec des chambres de 5,50 m. de largeur sur 9 mètres de hauteur ; la plus longue des chambres de la série avait 25 mètres de longueur et la plus courte seulement 7 mètres.

A côté des efforts faits pour augmenter le pouvoir réfrigérant des chambres, on en fit pour y favoriser le mélange intime des gaz, essentiel à une bonne réaction. Les expériences que M. Porter fit à Manchester il y a quelques mois à l'aide d'une chambre en verre, ont démontré d'une manière frappante que la diffusion des gaz dans une chambre n'est pas du tout parfaite et que des modifications, insignifiantes au premier abord peuvent en changer considérablement l'allure.

L'auteur estime que c'est une erreur de donner une petite section aux tuyaux d'amenée et de sortie d'une chambre afin qu'en les traversant, les gaz y prennent plus de vitesse. En effet, pour que la même quantité de gaz puisse y passer, il faut donner plus de pression à ces gaz, et d'autant plus même que leur frottement dans ces orifices rétrécis diminue leur vitesse.

Etant donnée une chambre de 10 mètres de large sur 25 mètres de longueur environ, il n'y a pas de différence appréciable en ce qui concerne l'effet de mélange, qu'elle soit alimentée par un tuyau de 65 centimètres ou de 1 mètre de diamètre. Soit qu'on s'en rapporte aux diagrammes de M. Porter, ou soit qu'on considère les choses au point de vue purement théorique, chacun peut se rendre compte que trois tuyaux d'amenée de 21 pouces chacun, pénétrant dans la chambre à une distance l'un de l'autre égale au quart de sa largeur, produiront un bien meilleur mélange des gaz qu'un seul tuyau de 36 pouces de diamètre, bien que les sections d'amenée soient les mêmes. Dans le même but, on a imaginé, d'abord en Amérique, plus tard en France et en Allemagne, des ventilateurs qui deviennent d'un usage de plus en plus général.

Les partisans et les inventeurs eux-mêmes de ces appareils ne prétendent obtenir de leur usage qu'un travail absolument régulier de la chambre. Ce perfectionnement le rendrait indépendant de la température extérieure et du vent qui affectent parfois sérieusement le tirage de la cheminée. On a prétendu

dernièrement qu'il importe peu que le ventilateur soit placé en tête ou en queue des chambres puisque la pression n'y étant que de 2 millimètres d'eau environ, la différence totale entre la pression intérieure des chambres et l'aspiration à la cheminée ne pouvait pas être supérieure à 4 millimètres, ce qui est insignifiant.

Suivant le conférencier cette manière de voir est erronée. Un tirage équivalent à 2 millimètres d'eau à la sortie amènera seulement l'évacuation d'une quantité donnée de gaz à une vitesse définie et les diagrammes de M. Porter ont démontré combien, alors, le mélange des gaz dans les chambres est irrégulier. En fait, chaque molécule de gaz sera réellement privée de contact avec celle qui la précède. Au contraire, quand un ventilateur placé à l'entrée d'une chambre spacieuse et tournant rapidement y jette un certain volume de gaz possédant une haute pression et une grande vitesse initiales, la pression dans cette chambre, n'en sera pas pour cela beaucoup plus considérable que d'habitude; mais, à leur entrée, les gaz sont précipités contre ceux qui sont comparativement stationnaires dans la chambre et il doit en résulter un effet mécanique important qui favorise les réactions chimiques et la séparation de l'acide du brouillard gazeux. Les molécules de gaz sont donc mises en contact les unes avec les autres avec violence et ceci est important dans une réaction chimique. Ce phénomène ne se passera naturellement que dans la partie antérieure de la chambre ; à l'autre extrémité le calme renaît, ce qui est une condition favorable au dépôt de l'acide. Cette manière d'envisager le fonctionnement des ventilateurs paraît d'autant plus correcte à l'auteur qu'une tour de Glover, ou une tour intermédiaire produisent de grandes quantités d'acide simplement par les chocs que subit le courant gazeux de la part des matériaux qui remplissent ces appareils. L'auteur a reconnu qu'à la condition de ne pas placer les ventilateurs en queue des chambres, ils favorisaient toujours la production d'une grande quantité d'acide sulfurique. Placés même entre les fours à pyrite et le Glover, ils fournissent toujours une aide efficace, due, presque exclusivement au contact violent qu'ils amènent entre les molécules. C'est à ce même phénomène qu'est dû, en partie, le succès des chambres tangentielles et, en fait, on peut se demander pourquoi le ventilateur ne serait pas placé tout à fait en tête des appareils, envoyant de l'air dans les fours à pyrite, ou pourquoi on ne les placerait pas entre les fours à pyrite et le Glover. Les Américains adoptent cette dernière disposition (M. A. P. O'Brien, de Richmond Va, fut le premier à s'en servir) ; deux fabriques au moins, en Allemagne, emploient le même système avec succès, depuis plus d'un an. San doute, un ventilateur en fer peut seul supporter la chaleur des gaz sortant du four à pyrite, et il n'y a pas de raisons pour qu'il ne se comporte pas également bien vis-à-vis de l'acide sulfureux chaud. On construira probablement bientôt des ventilateurs qui répondront à ces besoins. Si l'on a à placer des ventilateurs en d'autres endroits, par exemple entre le Glover et la première chambre, ou entre deux chambre quelconque ou entre le premier et le second Gay-Lussac, on peut employer pour leur construction le fer doublé de plomb, le plomb, ou la poterie. Il n'y a pas grand chose à dire sur l'emploi de ces différents matériaux, sauf bien entendu qu'il faut tenir compte de la température à laquelle ils sont exposés. On fait maintenant des ventilateurs en poterie, à grands rendements, et ils sont d'une construction si parfaite qu'ils rivalisent complètement comme efficacité et comme marche avec les meilleurs ventilateurs en fer. Seulement ils ne doivent pas être soumis à une température de plus de 100°C.

L'auteur a déjà insisté sur ce point que la réaction chimique effectuée dans les chambres est favorisée par une action mécanique. Dans le passé, la pratique a démontré ce fait, bien qu'on eût plutôt en vue alors l'action condensatrice des surfaces que l'obstacle qu'elles forment : ainsi on plaçait des plaques en verre, des cloisons de plomb dans les chambres, on remplissait celles-ci de coke. Un excellent système avait été imaginé, celui d'une sorte de murette en briques disposées en chicane, mais, malheureusement ces murettes avaient une tendance marquée à s'effondrer dans l'acide. Depuis ces essais rien n'avait été tenté dans cet ordre d'idées jusqu'au jour ou le Dr Meyer construisit ses chambres tangentielles. Ce sont de simples chambres circulaires possédant à leur partie inférieure une ouverture pour l'échappement des gaz, dont l'extrémité débouche à quelques centimètres au-dessus du plancher de la chambre, qui forme ainsi réservoir pour l'acide. La caractéristique de ces chambres réside dans le fait que les gaz y entrent tangentiellement, à la partie supérieure, et qu'ils y voyagent, le long des parois, en suivant le trajet d'une spirale descendante. Le fait a été vérifié expérimentalement par plusieurs observateurs placés dans une de ces chambres, où on admettait de la vapeur. Ici encore, dans ces chambres tangentielles, nous pouvons reconnaître une augmentation de l'action mécanique. Chaque molécule de gaz pousse en effet devant elle d'autres molécules douées d'une moins grande vitesse et s'y incorpore peu à peu, ce qui produit un mélange plus complet. Les chambres de Meyer ne doivent pas avoir un trop grand diamètre, autrement il s'y produirait une zône centrale de moindre activité. On pourrait perfectionner la forme de ces chambres, soit en leur donnant une section annulaire, et placer une tour dans l'espace vide, soit en faisant leur partie inférieure conique. En effet, le tuyau de sortie placé au centre du plancher de la chambre, comme nous l'avons vu, aspire les gaz, les éloigne de la périphérie, et par conséquent une assez importante partie de la chambre travaille moins ; peut-être même s'y produit-il des espaces morts. En résumé ces chambres circulaires sont maintenant un grand succès.

Meyer garantit à l'heure actuelle, un maximum de 0,723 m. c. de chambre et une consommation maxima de 27 grammes de nitrate par kilogramme de soufre chargé ; c'est déjà une amélioration considérable sur le volume de chambre nécessaire, puisque la moyenne était jusqu'à présent de 0,800 m.c. à 1,240 m. c. par kilogramme de soufre. L'auteur a reconnu que les installations les plus récentes du système Meyer donnent bien les résultats promis. Falding écrivait déjà, en 1901, dans « Mineral Industries » qu'à Baltimore on travaille, *en été*, avec 0,625 m. c. à 0,685 m. c. de chambre Meyer par kilogramme de soufre brûlé.

Une autre amélioration a été apportée à la conduite des chambres par l'introduction dans celles-ci d'eau pulvérisée au lieu de vapeur. M. Kestner (1) a parfaitement expliqué pourquoi il est préférable

(1) *Mon. Scient.*, **1903**, 478.

de laisser l'eau absorber une partie des calories libérées dans les réactions qui se produisent dans les chambres, plutôt que d'y ajouter considérablement par la condensation de la vapeur introduite. L'usage de l'eau pulvérisée est encore une importante découverte du prof. Herrmann Sprengel qui n'a pas été reconnue par le public en général et que même certaines personnes lui dénient En réalité, il pulvérisait l'eau à l'aide de vapeur et avec un appareil imparfait ; mais les bases de son invention étaient les mêmes autrefois que maintenant et il est oiseux de prétendre que la petite quantité de vapeur dont il était nécessaire de se servir pouvait faire une différence quelconque au principe même de ces appareils. Ses premiers pulvérisateurs furent installés en 1875, à la Fabrique d'engrais de Lawes, à Berking et chez M. Thomas, à Paris.

Plus tard à la fabrique de produits chimiques de Griesheim, on trouva qu'il suffisait de projeter de l'eau, en un jet très fin et sous haute pression, contre un disque plan de manière à produire un brouillard d'eau très ténu. On construisit donc de petits ajutages en platine, portant un disque de même métal. M. M. Benker ef Hartmann ont perfectionné ce système et l'ont installé dans plusieurs usines avec grand succès ; ils introduisent par le toit de la chambre un certain nombre de pulvérisateurs consistant en un tube en platine, portant un ajutage en platine-iridium et un disque en platine ordinaire ; la distance du disque à l'ajutage peut-être réglée. L'ensemble est disposé de manière à pouvoir être retiré de la chambre et examiné. Il faut avoir soin de ne pas détériorer ces petits pulvérisateurs, car si le disque se trouve le moins du monde dérangé de sa position exacte, il se formera des gouttes au lieu de poussière d'eau. Un autre pulvérisateur est construit par les Kœrting sur le principe de leur ajutage pulvérisateur si connu. Il est fait en plomb durci avec ajutage en charbon de cornue, la petite vis spirale intérieure en ébonite. L'ouverture de l'ajutage peut être relativement grande et par conséquent elle est moins sujette à se boucher ; enfin, l'appareil est meilleur marché que ceux en platine. Ils fonctionnent parfaitement dans plusieurs usines. On emploie l'air comprimé pour maintenir une pression uniforme de 4 kilogrammes environ par centimètre carré dans le réservoir et dernièrement on a imaginé un système permettant de ne pas dépasser cette limite au cas où la pompe fournirait plus de pression qu'il n'est nécessaire.

La surproduction qu'entraîne l'emploi de l'eau pulvérisée dans une chambre de dimensions données paraît étonnante tant que l'on n'a pas réfléchi à la différence que cette modification apporte au pouvoir réfrigérant de la chambre. L'auteur cite le cas de chambres fonctionnant avec 0,515 m. c. seulement par kilogramme de soufre ce qui équivaut à une production d'acide à 53°Bé de 8,750 kil. par mètre cube de chambre.

M. Falding partant des chambres de Meyer, de l'emploi de l'eau pulvérisée et des ventilateurs disait (« Mineral Industries », **1901**), qu'il serait difficile de prévoir exactement quel pourrait être le rendement d'une usine où ces différents perfectionnements seraient employés conjointement. Jusqu'à présent une seule fabrique, il est curieux de le constater, l'a fait — et, celle-ci, dans le ventilateur se trouve placé entre l'appareil à désarséniquer et le Glover. Les résultats obtenus ainsi dépassent certes tout ce qu'on pouvait espérer. L'ensemble des appareils comprend deux chambres de Meyer et deux tours à poteries avec Glover et Gay-Lussac, bien entendu. Dans la première de ces chambres on a produit jusqu'à 10 kilogrammes d'acide par mètre cube (0,300 m. c. environ par kilogramme de soufre), il en résulte que les deux tours n'ont, pour ainsi dire, rien à faire. On pourrait très bien, en somme, ajouter à cette installation un plus grand nombre de fours à pyrite. Niedenführ a trouvé comme rendement des chambres ordinaires 2 à 3,500 kil. d'acide par mètre cube dans la première chambre et à Harbourg, dans la première chambre de Meyer 4,400 kil. seulement au lieu des 10 kilogrammes qu'on peut y obtenir par l'emploi simultané de ventilateurs et d'eau pulvérisée.

Le propriétaire de l'Usine où on a obtenu cet excellent rendement de 10 kilogrammes par mètre cube assurait à l'auteur qu'il ne pensait pas avoir encore obtenu le maximum cependant ; la température de la chambre était habituellement de 70°C. et tombait quelquefois à 55°C. seulement.

L'ancien système des monte-jus à air comprimé pour élever l'acide en haut des tours nécessitait une attention constante et il y a longtemps déjà qu'il aurait dû être supprimé. On emploie maintenant des élévateurs automatiques comme celui de Kestner ou l' « automobile » en poterie du Dr Plath qui fonctionnent tous les deux très bien. L'auteur a vu à l'œuvre l'émulsionneur de M. Frépont dont on peut trouver la description dans *Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 915 ; il donne des résultats remarquables. Cet émulsionneur consiste en un petit cylindre en plomb, muni d'un tuyau d'alimentation provenant d'un réservoir placé à un niveau plus élevé ; la décharge se fait à l'aide d'un certain nombre de tuyaux plus étroits. Ces derniers sont entourés, sur 0,65 m. environ à partir du cylindre, d'une enveloppe étanche dans laquelle on comprime de l'air. Celui-ci se mélange avec l'acide, par de petites ouvertures percées de bas en haut, dans les tubes, et il s'y produit une sorte d'émulsion d'air et d'acide, qui est naturellement plus légère que l'acide seul. Suivant la pression donnée à l'air, l'acide peut donc être envoyé à une bien plus grande hauteur que celle dont il provient, mais le meilleur rendement est atteint quand on se contente du double de celle-ci. L'émulsionneur est tout simplement enfermé dans un cylindre en poterie enterré dans le sol. Quand le Gay-Lussac est très élevé un premier émulsionneur envoie l'acide dans un petit réservoir placé à mi-hauteur, d'où il coule automatiquement dans un second appareil semblable, qui l'envoie alors jusqu'à la partie supérieure de la tour.

Ces émulsionneurs permettent de supprimer complètement les appareils si compliqués qu'on employait autrefois pour distribuer l'acide au sommet du Gay-Lussac (tourniquets à réaction, etc.). Le tuyau qui amène l'acide pénètre dans la tour qui est close, de manière à ce que le jet d'acide, mélangé d'air vienne s'écraser contre une plaque disposée à cet effet ; il se produit ainsi comme une fine pluie dans un rayon de plus d'un mètre. L'auteur a vu un grand nombre de ces émulsionneurs, marchant admirablement bien sans nécessiter la surveillance de personne.

Le conférencier prévient son public qu'il ne pourra pas lui révéler grand chose au sujet du procédé par contact. Ce que l'on connait généralement est relaté dans les différents brevets et dans les articles

de Knietsch et autres qui ont paru dans le *Moniteur Scientifique*, **1902**, 289. Dans la dernière édition de l'ouvrage de Lunge, on trouve quelques détails supplémentaires. Ce que l'on ignore et que l'auteur a pu apprendre est plutôt d'une nature confidentielle, sans doute parce que, dans bien des cas, les résultats obtenus ne sont pas encore tout à fait satisfaisants. En somme, tous les procédés par contact sont basés sur l'action du platine pour la production de l'anhydride sulfurique. Ce métal est employé dans un état de division extrême, par l'évaporation d'une solution de chlorure de platine sur des matériaux convenables, tels que l'amiante, la pierre ponce ou la porcelaine dégourdie. Cependant ces matières perdent leur pouvoir catalytique au fur et à mesure qu'elles se trouvent souillées par des impuretés ; l'amiante finit par devenir d'une structure moins poreuse, il faut la changer de temps en temps et la récupération du platine est assez difficile. Pour cette raison, on emploie dans certains systèmes des sels solubles tels que le sulfate de soude, lequel par un certain traitement qu'on lui fait subir peut être obtenu sous la forme d'une masse tout à fait poreuse. Dans ce cas on peut très facilement récupérer le platine. On a breveté également d'autres procédés où l'action catalytique se passe en deux temps. Dans celui de la *Verein chemischer Fabrik*, de Mannheim procédé introduit dans deux usines anglaises, la première partie de l'opération est effectuée sur des cendres de pyrite. Le rendement obtenu dans cette phase de la fabrication est de 55 à 60 °/₀ du rendement total, en même temps que les poussières, l'acide arsénieux, etc., est retenu. La seconde partie de l'opération est effectuée en présence de matières recouvertes de platine moléculaire après que les gaz ont été réchauffés.

Bien que les différentes installations qui ont été créées jusqu'à présent pour la fabrication de l'acide sulfurique par contact, soient de plus petite importance que celles qui sont basées sur l'emploi des chambres de plomb (l'Usine de Mannheim ne produit par exemple que 1 600 tonnes par an et celle de Rabe moins encore), on affirme que, en présence du grand nombre d'appareils qui sont nécessaires dans le nouveau procédé, de la main-d'œuvre et de la surveillance technique indispensable, il faudra une production journalière de 10 à 20 tonnes d'acide sulfurique H^2SO^4, au minimum, pour que la fabrication en soit rémunératrice. Le coût d'établissement de presque tous les différents systèmes d'appareils proposés, sinon de tous, est plus élevé que celui de chambres modernes, bien que les premiers occupent un peu moins de place. Dans la plupart des appareils brevetés pour la fabrication par contact il faut dessécher soigneusement l'air avant son introduction dans les fours à pyrite et ceux-ci doivent donc être construits d'une manière tout spéciale. Dans d'autres, on fait circuler de la vapeur dans le four à pyrite, et il faut que les gaz soient parfaitement privés d'humidité avant de pénétrer dans l'appareil où la réaction par contact a lieu. Enfin, il faut quelquefois aussi purifier avec un soin extrême l'acide sulfureux pour éviter qu'il « n'empoisonne » l'agent catalytique. Dans les différents systèmes proposés on perd trop de chaleur, et il faut généralement réchauffer les gaz à grand renfort de combustible pour que la combinaison puisse s'effectuer. Quant à l'absorption de l'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique concentré, il faut la suivre avec beaucoup de soins pour pouvoir obtenir un acide d'une composition constante et il est avéré que la marche d'une fabrique d'acide sulfurique par contact a besoin d'être surveillée par un chimiste très expérimenté.

Passons maintenant au côté pratique de la question, côté qui est de toute importance. De nos jours, il n'est pas difficile d'obtenir un rendement de 300 H^2SO^4 pour 100 de S brûlé, soit 98 °/₀ de la théorie. Avec le procédé par contact, on n'arrive pas toujours à un semblable résultat. Dans tous les systèmes qui ont été proposés, on prétend bien obtenir de 96 à 98 °/₀, mais l'auteur connaît au moins deux d'entre eux avec lesquels on atteint à peine 90 °/₀. Il n'est pas douteux cependant, qu'avec le temps, on n'arrive à obtenir un rendement égal à celui des chambres modernes. Pour atteindre ce résultat, il y a encore d'énormes difficultés à vaincre, à perfectionner en quelque sorte chaque phase de la réaction et chaque partie des appareils. Les générations futures admireront sans doute quelle dut être la somme de travail et l'intelligence qu'il fallut déployer pour réussir dans cette tâche. Supposant donc la question du rendement résolue, puisqu'il n'y a guère plus, en somme, qu'une différence de 2 °/₀ entre l'ancien et le nouveau procédé de fabrication, l'auteur pense qu'il y a lieu de chercher autre part les raisons qui peuvent militer en faveur de l'un ou l'autre de ces procédés.

Dans le procédé des chambres, la proportion de nitrate dépensé est un élément de la plus haute importance. D'après Lunge, la production d'une chambre donnée a pu être augmentée, spécialement en France, à la condition de consommer un peu plus de nitrate. Comme dans chaque usine, on exprime d'une manière différente cette consommation de nitrate, il est préférable de la rapporter toujours à la quantité de nitrate à acheter qu'il soit employé tel quel ou sous forme d'acide nitrique. Une bonne installation pour la fabrication de l'acide nitrique devant donner 99 °/₀ de rendement, si nous supposons le nitrate à 96 °/₀ de pureté, 100 parties d'acide nitrique monohydraté doivent donc correspondre à près de 142 parties de nitrate, ou, en d'autres termes, 1 kilogramme d'acide nitrique à 36°Bé à 0,750 kil. de nitrate. Avec le système ordinaire de chambres et de bonnes tours de Glover et de Gay-Lussac, il est usuel maintenant de ne dépenser que 0,750 kil. de nitrate pour 100 kilogrammes de H^2SO^4. Suivant Falding et Gilchrist, en Amérique, la consommation atteint 1,050 kil. pour 100 kilogrammes de H^2SO^4. Malgré leur grand rendement, les chambres de Meyer ne consomment cependant que 0,600 kil. de nitrate. Dans le procédé par contact on n'emploie pas de nitrate.

On obtient maintenant fréquemment 3 kilogrammes de H^2SO^4 par mètre cube de chambre dans une installation ordinaire ; en poussant la marche de celle-ci, on peut arriver à 4 kilogrammes ; l'emploi dans les chambres ordinaires d'eau pulvérisée et de ventilateurs a permis d'obtenir 5,840 kil. Une série de chambres de Meyer non munies de perfectionnements donne 4 kilogrammes d'H^2SO^4, toujours par mètre cube de chambre (d'après Falding, les dernières qui ont été construites à Baltimore ont donné de 4 kilogrammes à 4,8 kil. et suivant les plus récentes communications de Meyer lui-même jusqu'à 6,3 kil.). L'emploi de ventilateurs d'eau pulvérisée permettra probablement aux chambres de ce constructeur d'atteindre une production de 8 kilogrammes et plus. Nous avons déjà vu qu'on pouvait obtenir au moins 10 kilogrammes dans la première chambre d'une installation, Meyer bien que cette chambre ne fonctionnât probablement pas à son maximum de rendement.

Avant d'aller plus loin, il faut dire quelques mots sur la concentration de l'acide sulfurique. Peu de progrès ont été faits dans cette voie durant ces dernières années. Pour concentrer l'acide jusqu'à une teneur de 95 % un petit nombre seulement d'appareils peuvent rivaliser actuellement avec ceux de Kessler ou de Benker qui, pour cette concentration spéciale, donnent un excellent résultat. Pour obtenir des acides plus forts, jusqu'à 98 %, on emploie des appareils distillatoires en platine doré ou en fer ; les premiers nécessitent un énorme capital de premier établissement et sont la cause de grosses dépenses par suite de l'usure de l'or et du platine. Si la concentration est effectuée dans des appareils en fer alimentés par de l'acide déjà concentré dans des cuvettes en plomb, ces alambics ne durent pas longtemps et l'acide contient beaucoup de fer. On a inventé bien d'autres appareils, mais la plupart ne sont pas pratiques. Il est possible que l'essai fait par Zanner de placer des cuvettes en fer doublées de poterie dans les carneaux des fours à pyrite puisse produire une certaine économie dans la concentration de l'acide. Mais, pour obtenir de l'acide sulfurique à 97-98 %, l'auteur pense qu'on ne peut mieux faire que de le concentrer tout d'abord, jusqu'à 93 % dans les appareils de Kessler ou de Benker et de l'envoyer ensuite directement dans un alambic en fer, qui ne nécessite alors que peu de combustible et dure beaucoup plus longtemps.

Il est possible que le « corundum », matière très réfractaire et inattaquable par les acides que l'usine de Friedrischfeld retire des résidus du procédé Thermite, puisse devenir un jour un bon substitut du fer dans la construction des appareils distillatoires pour l'acide sulfurique. On pourra peut-être aussi arriver à distiller l'acide sous pression réduite pour la concentration finale. L'acide qui s'écoule des appareils Kessler a justement la température convenable pour pouvoir être introduit dans un vase distillatoire en fer où l'on aurait fait le vide. Il faudrait très peu de combustible pour amener l'acide à 98 %, tandis que la condensation de l'eau et des traces d'acide sulfurique entraîné serait chose facile puisque les quantités à condenser seraient peu importantes.

Il s'agit maintenant d'essayer de comparer le procédé par contact avec le procédé des chambres muni de ses derniers perfectionnements. Des chiffres ont déjà été fournis à ce sujet par Lüty et Niedenführ[1]. Mais ces Messieurs n'ont pas tenu suffisamment compte des améliorations introduites récemment dans le procédé des chambres et ils n'ont pas établi le prix de revient « par contact » d'une manière aussi exacte qu'on peut le faire à l'heure actuelle, maintenant qu'on a plus d'expérience de ce dernier procédé.

Dans les tableaux ci-dessous, l'auteur a essayé de se rapprocher autant que possible des conditions de fabrication et des rendements moyens, en Angleterre, tout en tenant compte des résultats obtenus ailleurs. Pour ceux du procédé par contact, il a pris comme exemple une usine fonctionnant avec un bon rendement et, pour avantager un peu ce dernier système, il a supposé que les usines comparées produisaient chacune 20 kilogrammes de H^2SO^4 par jour. Par contre, pour pouvoir montrer combien le nouveau procédé est encore loin de détrôner les chambres de plomb, il l'a mis en opposition avec une installation moderne : chambres de Meyer, eau pulvérisée, ventilateurs, bonnes tours de Glover et de Gay-Lussac, etc., ensemble qui donne, actuellement les résultats les meilleurs.

A. — *Prix de revient de l'acide par le procédé des chambres dans une usine munie de chambres de Meyer avec tours intermédiaires, ventilateurs, eau pulvérisée et autres perfectionnements.*

Le prix de revient de H^2SO^4 est établi par tonne anglaise, de 1016 kilogrammes. La production journalière est de 20 tonnes H^2SO^4 avec rendement de 300 parties d'acide pour 100 parties de soufre brûlé — ou de 294 parties d'acide pour 100 parties de soufre chargé dans les fours à pyrite — ou bien encore de 147 parties d'acide H^2SO^4 pour 100 parties de pyrites à 50 % de S.

	Coût par jour	Coût de H^2SO^4 par tonne de 1016 kilogr.
13,605 tonnes de pyrites à 50 % à 0 fr. 46875 l'unité	318f80	15f94
0,160 » d'acide nitrique $d = 1,360$ (environ 38°,2 Bé) à 12 fr. 50 les 50,8 kil.	40 00	2 00
2,800 tonnes de houille à 8 fr. 75	24 50	1 225
Main-d'œuvre	70 85	3 54
Réparations et réfections	50 00	2 50
Amortissement (10 % sur l'établissement de l'usine, 5 % sur les bâtiments, force motrice, bureaux, etc. (soit au total 375 000 francs) . .	78 75	3 94
Frais généraux, taxes, loyers, etc.	71 35	3 565
	654f25	
Prix de revient de H^2SO^4 à l'état d'acide des chambres par tonne de 1016 kilogrammes. .		32f71
Soit, par tonne de 1000 kilogrammes		32f19

(1) *Mon. Scient.*, **1902**, 523.

B. — *Prix de revient de l'acide concentré à 94,5 % dans un appareil Kessler.*

Production : 20 tonnes par jour.

	Coût par jour	Coût par tonne de 1016 kilogr. de l'acide à 94,50 %
19,10 tonnes H^2SO^4 (y compris 1 % de pertes) à 32 fr. 71 (voir tableau A)	624f 75	31f 24
2,5 » de coke à 18 fr. 75	46 85	2 34
Vapeur pour les éjecteurs	10 42	0 52
Main-d'œuvre	20 00	1 00
Réparations et réfections	7 50	0 375
Amortissement (10 % sur les appareils, 5 % sur les bâtiments ; total 50 000 francs)	10 42	0 52
Frais généraux, loyers, taxes	19 68	0 98
	739f 62	
Par tonne de 1016 kilogrammes		36f 975
Soit, par tonne de 1000 »		36f 39

C. — *Prix de revient de l'acide concentré jusqu'à 98 % dans des appareils de Kessler combinés avec de alambics en fer.*

Production : 20 tonnes par jour.

	Coût par jour	Coût par tonne de 1016 kilogr. de l'acide à 98 %
20,19 tonnes H^2SO^4 (y compris 3 % de pertes) à 32 fr. 71	660f 40	33f 02
2,5 » de coke à 18 fr. 75	46 85	2 34
2 » de houille à 8 fr. 75	17 50	0 875
Vapeur pour les éjecteurs	10 40	0 52
Main-d'œuvre	30 00	1 50
Réparations et réfections	18 70	0 935
Amortissement (10 % sur les appareils, 5 % sur les bâtiments ; total : 62 500 francs)	13 10	0 65
Frais généraux, loyers, etc.	30 20	1 51
	827f 15	
Par tonne de 1016 kilogrammes		41f 35
Soit, par tonne de 1000 »		40f 70

D. — *Prix de revient de l'acide à 98 % concentré dans des appareils en platine doré.*

Production : 20 tonnes par jour.

	Coût par jour	Coût par tonne de 1016 kilogr. de l'acide à 98 %
20,19 tonnes H^2SO^4 (y compris 3 % de pertes) à 32 fr. 71	660f 40	33f 02
6 » de charbon à 8 fr. 75	52 50	2 625
Main-d'œuvre	30 00	1 50
Réparations et réfections	18 75	0 935
Perte d'or et de platine	9 35	0 465
Amortissement (10 % sur les appareils, 5 % sur les bâtiments, 1 % sur le platine ; total : 500 000 francs)	28 40	1 42
Frais généraux, loyers, taxes, etc.	31 98	1 60
	831f 38	
Par tonne de 1016 kilogrammes		41f 565
Soit, par tonne de 1000 »		40f 91

E. — *Prix de revient de l'acide sulfurique monohydraté dans le procédé par contact.*

Production : 20 tonnes de 1016 kilogrammes par jour.

Supposant dans ce procédé un rendement de 90 %:

	100 parties de S brûlé équivalent à	276 parties d'acide	
ou	100 » de S chargé dans les fours à .	270 »	»
ou encore	100 » de pyrite à 50 % à	135 »	»

Si on admet un rendement de 98 %:

	100 parties de S brûlé équivalent à	300 parties d'acide	
ou	100 » de S chargé dans les fours à .	294 »	»
ou encore	100 » de pyrite à 50 % à	147 »	»

	Coût par jour		Coût par tonne de 1016 kilogrammes	
	Rendement 90 %	Rendement 98 %	Rendement 90 %	Rendement 98 %
14,815 tonnes de pyrite à 50 % à 0 fr. 46875.	347f22	—	17f36	—
13,605 » de pyrite à 50 % à 0 fr. 46875.	—	318f86	—	15f943
6 » de charbon à 8 fr. 75	52 50	52 50	2 625	2 625
Main-d'œuvre.	110 95	110 95	5 547	5 547
Réparations et réfections.	100 00	100 00	5 000	5 000
Amortissement (10 % sur les appareils, 5 % sur les bâtiments; au total : 875 000 francs).	208 35	208 35	10 417	10 417
Amortissement de la licence des brevets, valables pour 10 ans encore : sur 200 000 francs.	56 04	56 04	2 802	2 802
Frais généraux, loyers et taxes, chimistes, laboratoire .	135 40	134 58	6 770	6 729
	1010f46	981 28		
Soit, par tonne de 1016 kilogrammes en H^2SO^4			50f521	49f063
et par tonne en acide à 98 %.			49f480	48f125
c'est-à-dire par 1000 kilogrammes en acide à 98 %.			48f700	47f367

Au sujet du prix de revient établi dans le tableau E, il faut noter qu'en outre des frais de licence de brevet on doit payer quelquefois en plus de 3 fr. 125 à 3 fr. 75 par tonne de pyrite chargée, comme redevance. Celle-ci est parfois calculée aussi sur l'acide à 98 % produit et elle varie alors de 2 fr. 25 à 2 fr. 75 par tonne. Il est difficile d'estimer jusqu'à présent ce que peut coûter la récupération du platine et les pertes qui résultent de cette opération. Aussi n'a-t-on pas fait entrer ces frais dans le prix de revient ci-dessus.

Résumé

Prix de revient de H^2SO^4 à l'état d'acide des chambres		32f19 les 1000 kilogr.	
» »	de l'acide à 94°,5 %	36 39	»
» »	de l'acide à 98 % :		
» »	avec appareils Kessler et alambics en fer	40 70	»
» »	avec alambics en platine doré	40 91	»
» »	par contact : rendement 90 %	48 70	»
» »	par contact avec redevance supplémentaire . . .	50 93	»
» »	par contact : rendement 98 %	47 367	»
» »	par contact avec redevance supplémentaire . . .	49 62	»

De ce qui précède, il est possible de déduire qu'à l'heure actuelle, on peut fabriquer avec les chambres de plomb de l'acide à 98 % à un prix de revient inférieur de 6 fr. 667 (5,5 par tonne de 1016 kilogrammes) par tonne à celui du procédé par contact même si l'on accorde à ce dernier un rendement de 98 % et quand on n'est pas obligé de payer des redevances supplémentaires pour les brevets.

Si l'on envisage maintenant qu'il faut rénumérer le capital engagé, on voit que cette rénumération, même au taux modeste de 5 %, grève le prix de revient de 3 francs environ lorsqu'il s'agit de chambres de plomb (capital engagé 437 500 fr.); de 6 fr. 15 avec appareils distillatoires en platine doré et de 7 fr. 50 dans le procédé par contact (capital 1 075 000 fr.). La différence qui existe donc entre les prix de revient absolus de l'acide à 98 % produit par contact et celui du procédé des chambres est, en réalité de 11,07 fr. environ par tonne de 1000 kilogrammes en faveur de ce dernier procédé (9 shillings par tonne de 1016 kilogrammes).

On peut encore conclure, avec raison, qu'une usine brûlant environ 100 tonnes de pyrites par semaine et possédant un système de chambres munies des perfectionnements les plus récents, pourra rivaliser avec succès, même dans la production de l'acide sulfurique le plus concentré avec une usine utilisant le procédé par contact. Ceci sera encore vrai lorsque, dans dix ans, les brevets de ce dernier seront tombés dans le domaine public. A ce moment, on ne payera plus de redevances, mais il ne faut

pas croire que l'on pourra utiliser pour rien les perfectionnements qui ont encore besoin d'être apportés au procédé par contact, et il n'est pas absolument sûr que, même à cette époque encore éloignée de nous, les chambres de plomb n'aient absolument le dessous.

L'auteur prévoit que dans un avenir assez rapproché une fabrique d'acide sulfurique par le procédé des chambres sera composée de la manière suivante : fours mécaniques à pyrite continus, alimentés d'une manière bien régulière par un ventilateur, de bonnes chambres à poussières et des filtres efficaces pour retenir celles-ci, peut-être un autre ventilateur pour envoyer l'acide sulfureux dans le Glover et, de là, dans une chambre tangentielle perfectionnée ; puis un certain nombre de séries de tours intermédiaires et de chambres tangentielles munies de ventilateurs tournant à petite vitesse et envoyant le mélange gazeux des chambres dans les tours ; enfin, un dernier ventilateur amenant les gaz dans le premier des deux Gay-Lussac, bien entendu de l'eau pulvérisée dans chaque chambre, l'élévation automatique de l'acide dans les tours et un Gay-Lussac central réunissant tous les gaz de Sortie, si l'installation comporte plusieurs séries de chambres. La concentration s'effectuerait d'abord à l'aide de la chaleur perdue de la première chambre à poussière, ensuite, dans un appareil du genre de celui décrit plus haut où l'on emploierait le vide dans les alambics. Toute la partie mécanique serait conduite électriquement, la force motrice étant produite dans une machine à gaz provenant d'un gazogène Mond. Ce dernier produirait également la chaleur nécessaire à la concentration de l'acide et tous autres chauffages désirables. Bien qu'une usine de ce genre puisse paraître petite et bien différente en tout cas de celles qui subsistent actuellement, l'auteur est d'avis qu'on y produirait cependant une forte quantité d'acide et que le coût de son installation étant relativement minime l'amortissement des sommes engagées ne grèverait que de peu le prix de revient.

En terminant, M. Guttmann avoue qu'il est imprudent d'affirmer quel pourra être le résultat de la lutte engagée entre les deux systèmes dont il vient d'exposer les avantages et les inconvénients avec le plus d'impartialité possible ; mais il tient à dire, qu'à son avis, il y a encore de beaux jours pour le procédé des chambres, surtout si les industriels intéressés ne tardent pas à adopter les perfectionnements qui sont à leur disposition.

Discussion.

Dans la discussion qui a suivi la conférence de M. Guttmann, M. Cloud qui l'a accompagné dans ses visites à diverses usines en Allemagne confirme l'importance des résultats obtenus dans ce pays grâce aux perfectionnements qui ont été apportés au procédé des chambres. Celles-ci doivent être construites de manière à réduire au minimum les espaces morts et à favoriser autant que possible une circulation aisée des gaz. C'est ce que Hartmann a bien compris en donnant à ses chambres beaucoup plus de hauteur que de largeur : le pouvoir réfrigérant de ces grandes parois verticales aidant singulièrement à la circulation. Ce résultat a été obtenu encore mieux dans les chambres tangentielles de Meyer où le courant gazeux est des plus régulier. Dans celles-ci la tendance qu'ont les particules du brouillard d'acide à être projetées tangentiellement contre les parois où elles se condensent, a pour effet de recouvrir le plomb d'une mince couche d'acide et il faut attribuer à ce résultat le fait que dans les chambres de Meyer, malgré leur énorme production, les parois ne sont pas plus attaquées que dans les chambres ordinaires.

Tous les industriels qui ont employé les chambres tangentielles parlent hautement en leur faveur et sont unanimes sur leur rendement considérable. On peut objecter que les chambres ordinaires peuvent, en étant forcées et surveillées avec soin donner des résultats tout aussi bons. Même en admettant cela, l'avantage doit rester cependant aux chambres de Meyer dans lesquelles l'usure du plomb est faible et qui n'ont pas besoin d'être plus surveillées que des chambres de plomb marchant à une allure ordinaire.

Le Dr G. H. Bailey affirme qu'il existe à Manchester, depuis plusieurs années des chambres de plomb de dimensions semblables à celles que M. Guttmann a décrites, particulièrement en ce qui concerne leur hauteur et les résultats qu'on en a obtenus confirment ce qui vient d'en être dit par le conférencier. La description de l'émulsionneur lui a rappelé le procédé de Mactear pour élever les acides et, à part le mode de destribution du liquide à la partie supérieure de la tour il lui paraît que l'émulsionneur n'est que l'appareil de Mactear avec de petites modifications. L'opinion de M. Guttmann quant au rôle des ventilateurs soufflants plus efficaces que les ventilateurs aspirants semble à M. Bailey peu compatible avec ce que l'on peut attendre des lois physiques. En effet, une diminution de pression produit la formation des vésicules du brouillard acide autour desquelles il se condense, tandis que l'augmentation de pression tendrait plutôt à dissiper ces vésicules. Cela étant il semblerait que les ventilateurs aspirants devraient donner de meilleurs résultats que les autres.

Le Dr Grossmann appuie l'opinion du Dr Bailey. Il fait observer que M. Guttmann tout en essayant de comparer le procédé par contact et le procédé des chambres a reconnu qu'il était difficile de le faire exactement, puisque les produits finaux ne sont pas au même degré de concentration.

M. H. Porter reconnaît qu'une augmentation dans la hauteur de la chambre, par rapport à sa longueur est une amélioration, favorisant la circulation des gaz. De même aussi qu'on a réalisé un perfectionnement en faisant arriver ceux-ci à la partie inférieure des chambres au lieu de les amener à leur partie supérieure. Ainsi on a pu réduire de quatre à trois le nombre des chambres dans une usine de sa connaissance où l'on avait adopté ces dernières modifications. M. Porter pense qu'on se servira longtemps encore de l'ancien procédé, toutes les fois qu'il ne sera pas essentiel de fabriquer de l'acide très concentré.

M. Irwin demande à M. Guttmann s'il peut dire quelque chose sur l'emploi des résidus d'épuration du gaz comme source de soufre pour la fabrication de l'acide sulfurique. En employant ces résidus, on a quelquefois des ennuis parce qu'on ne peut pas tenir la tour de Glover à une température suffisamment élevée. En somme, les gaz ne sont pas aussi chauds qu'avec la pyrite, puisque les matières à brûler contiennent du fer déjà oxydé. M. Irwin craint que les chambres à poussières préconisées par

M. Guttmann ne soient une cause de déperdition de chaleur et il demande si lorsqu'on brûle des résidus d'épuration il est encore possible d'assurer un bon fonctionnement à la tour de Glover quand on interpose une chambre à poussières entre cet appareil et les fours.

M. W. H. Coleman demande ce que devient l'air comprimé de l'émulsionneur. A ceci, M. Guttmann répond qu'il s'échappe tout simplement à la partie supérieure de la tour.

M. Herbert Morris rappelle que Lunge a dernièrement sévèrement critiqué les chiffres fournis par Meyer et prie le conférencier de dire sur combien d'usines employant les chambres tangentielles ont porté ses observations. Autrefois, on admettait qu'il fallait de 1,00 mc. à 1,120 mc. de chambre par kil. de soufre avec une installation ordinaire de chambres de plomb, Glover et Gay-Lussac ; M. Morris a pu cependant arriver, par une certaine conduite des tours à n'utiliser que 0,620 mc. de chambre et même moins par kilogramme de soufre, résultat que prétend obtenir Meyer avec ses chambres spéciales, des tours intermédiaires et de l'eau pulvérisée. Il faudrait donc comparer les systèmes en présence plutôt au point de vue de l'usure des appareils que du rendement par mètre cube. M. Guttmann ne semble pas avoir donné suffisamment d'importance à cette question. Quelle est la durée des chambres quand elles fonctionnent sous un aussi faible volume par kil. de soufre brûlé que celui qui a été indiqué.

M. Morris ne saurait aucunement recommander le procédé Kessler pour la concentration de l'acide jusqu'à 93 °/₀ et en cela il diffère absolument de l'opinion de M. Guttmann.

Le tirage artificiel qui est nécessaire pour faire passer les gaz chauds autour des cuvettes et sur l'acide doit être très considérable et il faut donner à la vapeur une pression élevée par exemple à 8 kilogrammes 1/2 à 10 kilogrammes 1/2 pour qu'un éjecteur ordinaire puisse produire le résultat attendu. Si l'extrémité de l'éjecteur n'est pas absolument en bon état, le tirage ne se fait pas bien et l'acide se trouve concentré plus lentement que les constructeurs des appareils Kessler le promettent.

M. E. Carey demande à M. Guttmann s'il a vu des ventilateurs fonctionnant entre le Glover et la chambre de tête. Dans l'affirmative, en quoi ces ventilateurs étaient-ils faits et combien de temps duraient-ils ? Autre question : quelles peuvent être les raisons théoriques d'une aussi forte production des chambres de Meyer ? On admet généralement que dans les anciens types de chambres les gaz montent verticalement dans le centre et descendent ensuite le long des parois adoptant ainsi un mouvement circulaire dans un plan vertical. Dans les chambres de Meyer le mouvement est, dit-on horizontal ; pourquoi serait-il plus efficace que le mouvement vertical. Ainsi, il semblerait à M. Carey que les chambres de Meyer ont une production plus élevée non pas à cause d'un certain mouvement des gaz, mais bien plutôt à cause de certains perfectionnements tels que tuyaux d'eau réfrigérants, pulvérisateurs d'eau au lieu de vapeur, etc.

En réponse à ces différentes questions, le conférencier reconnaît que Mactear et d'autres inventeurs ont imaginé des élévateurs à acide basés sur le principe de son mélange avec l'air, mais que la méthode de Frépont est particulièrement simple et efficace. Sans nul doute la plus petite diminution de la pression dans une chambre produit la condensation de l'acide autour des poussières qui flottent dans le mélange gazeux. Mais, dans une chambre à acide sulfurique, ce liquide est déjà sous la forme de brouillard très ténu et il ne s'agit pas d'opérer une condensation mais bien plutôt une séparation.

Les filtres à poussières produisent un refroidissement des gaz, cela est certain ; mais les avantages qui résultent de leur emploi peuvent compenser, semble-t-il, la dépense que l'on doit subir du fait du réchauffement des gaz surtout si on peut le faire à l'aide de chaleurs perdues.

D'après M. Guttmann, il y aurait environ une douzaine d'usines d'acide sulfurique établies d'après le procédé Meyer. Il ne doute pas qu'à l'aide d'agencements spéciaux et de soins particuliers, on ne puisse se contenter dans les chambres de plomb ordinaires de 0,620 mc. par kilog de soufre. Mais le métal de ces chambres durera peu de temps. Des expériences comparatives entre l'usure d'une chambre de Meyer et d'une chambre conduite à une allure ordinaire, ont prouvé à M. Guttmann que ces deux appareils ne s'usaient pas plus l'un que l'autre.

En ce qui concerne l'opinion de M. Morris sur les concentrateurs de Kessler, il semble qu'elle ne soit pas justifiée le moins du monde, du moins d'après toutes les installations que M. Guttmann a pu voir fonctionner. S'il fallait pour faire marcher l'éjecteur une pression aussi élevée que 10 kilogrammes 1/2 ainsi que le mentionne M. Morris c'est que l'éjecteur qu'il a vu était trop petit. Il y a de ces appareils qui fonctionnent avec 3 kilogrammes 1/2 seulement, mais il est évident que si l'on a un grand volume de gaz à entraîner au moyen d'un appareil de dimensions trop réduites, il faut donner à la vapeur une pression d'autant plus forte. Quant au remplacement de l'ajutage de l'éjecteur, au cas où cet ajutage serait endommagé c'est l'affaire d'un instant.

En réponse à M. Carey, les ventilateurs en plomb ne durent pas quand ils sont placés entre le Glover et la chambre de tête ; d'ailleurs, ce n'est pas à cet endroit qu'on peut en attendre le plus de services. Quant aux raisons théoriques par lesquelles on peut expliquer que le mouvement horizontal circulaire des gaz est plus efficace qu'un autre, il semble à M. Guttmann qu'il a déjà suffisamment insisté à leur sujet au cours de sa conférence. Et il faut bien que ce mouvement horizontal des gaz soit profitable, puisqu'une chambre de Meyer ne possédant pas d'autres perfectionnements tels que tubes réfrigérants ou pulvérisateurs d'eau, donne de meilleurs rendements qu'une chambre ordinaire. En résumé, dans ces dernières, le mouvement des gaz n'est pas du tout aussi régulier qu'on le prétend, tandis que dans une chambre tangentielle le courant gazeux suit une marche définie, régulière, pendant laquelle le travail chimique et mécanique s'accomplit avec tout le temps et l'espace désirables, sans à-coups.

Contribution à la préparation par voie catalytique de l'anhydride sulfurique

Par MM. **G. Lunge** et **K. Reinhardt**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 1041)

Le travail sur lequel nous allons nous étendre est la suite de celui que l'un de nous, en collaboration avec Pollit [1]. a déjà fait paraître. Le travail de Lunge et Pollitt s'occupait de la transformation de l'anhydride SO^2 en SO^3 en présence de l'oxygène par l'action catalytique de l'oxyde de fer. Il montrait que la forme physique sous laquelle se trouvait ce corps avait une grande importance, que l'arsenic, si dangereux lorsqu'on employait le platine comme catalyseur, non seulement n'était pas nuisible, mais qu'il agissait avantageusement, que par contre de l'humidité même en petite quantité était un poison contagieux pour l'oxyde de fer.

Ces résultats étaient en partie à contrôler, en partie à développer. Sur ces entrefaites un appareil venait d'être mis à la disposition des chimistes, le four à résistance électrique qui permettait avant tout d'être maître du facteur concernant la température, d'une manière autrement plus sûre qu'avec l'installation relativement fruste faite avec des fours à gaz, employée par Lunge et Pollitt.

Ce point mis de côté on conserva en tout les dispositifs observés dans les recherches antérieures, principalement en ce qui concernait le passage, pendant toute la durée de l'expérience, d'un mélange d'anhydride sulfureux et d'air atmosphérique à une certaine température sur une couche d'une substance de contact déterminée comme composition, longueur et quantité. Le mélange résultant était étudié subséquemment en utilisant l'absorption d'une solution d'iode, ce qui permettait de déterminer la quantité de gaz SO^2 restant inaltéré, en présence de l'anhydride SO^3 formé. Nous avons conservé cette méthode quoi qu'elle ait des inconvénients, comparée à celle qui consiste à faire des déterminations du degré de la transformation par catalyse, en opérant avec un volume de gaz restreint dont on connait la composition et dont on mesure le volume. En première ligne la composition initiale du mélange gazeux n'est pas établie avec toute la sécurité possible et certaines incertitudes en découlent, d'autre part il y a des difficultés pratiques dans le maniement des produits dégagés et l'établissement du degré de transformation présente des incertitudes ; en outre pendant les longues heures où la masse de contact est chauffée il peut se produire des modifications dans ses propriétés. Mais on peut remédier non seulement en grande partie à ces inconvénients en accumulant les expériences et prolongeant leur durée, mais aussi on a aussi le grand avantage d'opérer dans des conditions qui diffèrent beaucoup moins des conditions de la pratique que lorsqu'on opère avec de petites masses de gaz invariables. Aussi en grand on travaille sans exception avec des courants gazeux qui passent dans la substance de contact avec une certaine vitesse et cela dépend pour une grande partie non seulement de l'équilibre final, mais aussi de la vitesse de la transformation et surtout de la production à obtenir dans la pratique pour une quantité donnée de substance de contact. L'avantage qui résulte de notre manière d'opérer c'est que, par suite de la longue durée du chauffage de la substance de contact depuis le début de l'expérience, il se produit un état d'agrégation dans la masse qui correspond relativement à ce qui se fait à la suite d'un travail continu.

En résumé le mode opératoire était le suivant. Pour avoir un mélange de gaz sulfureux (approximativement 4 volumes $^0/_0$) et d'air sec, l'air était amené d'un grand gazomètre dans un compteur, séché sur de l'acide sulfurique concentré et amené au contact de l'anhydride sulfureux par un robinet à trois voies. Ce dernier était relié avec une bombe d'acide sulfureux liquide du commerce et le courant, en dehors de la soupape de la bombe, était réglé par un fort robinet à vis et traversait de l'acide sulfurique concentré. Les tubes d'admission des deux flacons desséchant intercalés dans les deux courants gazeux étaient également longs ; par ce moyen on pouvait dans le calcul des gaz introduits établir le rapport de l'air au gaz sulfureux d'une manière assez approchée et régulariser le passage. La composition moyenne exacte du gaz, après chaque expérience, fut déterminée d'après la totalité du gaz sulfureux et la quantité d'air passée lue sur le compteur. Une fois les deux gaz mis en contact, pour obtenir un meilleur mélange on les envoyait dans un flacon rempli de perles de verre et de là enfin dans un tube à combustion en verre d'Iéna rempli de la substance de contact. Les gaz qui se dégageaient se rendaient dans les récipients d'absorption, composés d'un flacon laveur, d'un tube à dix boules et d'un second flacon laveur. Dans le premier se trouvaient 50 centimètres cubes de solution d'iode $\frac{n}{10}$, dans le tube à dix boules 25 centimètres cubes de la même liqueur et dans le dernier laveur de l'eau qui pouvait renfermer éventuellement de l'iode écrasé. L'expérience montra que ce dispositif donnait une absorption complète.

Tous les anhydrides SO^2 et SO^3 étaient retenus par la solution d'iode à l'état d'acide sulfurique H^2SO^4 ; SO^2 s'oxydait au moyen de l'iode et SO^3 s'hydratait directement. Par titrage en retour de l'iode en excès avec une solution d'hyposulfite à $\frac{n}{10}$ on pouvait déterminer la quantité de SO^2 non transformé et par précipitation par le chlorure de baryum l'acide sulfurique total. Avec ces données on avait le rapport de l'anhydride sulfureux employé à celui transformé en anhydride SO^3. Afin de se

(1) *Zeits. ang. Chem.*, **1902**, 1105.

mettre dans les conditions d'une exploitation continue, l'appareil avant et après chaque expérience était abandonné à lui-même pendant un temps prolongé.

Pour chauffer la substance de contact on se servait en général du four horizontal bien connu à résistance électrique de W. C. Heraeus d'Hanau, qui nous a rendus d'excellent services.

Dans le circuit on avait intercalé une grande résistance (2, 3 Ω) pour éviter les accidents et une plus faible $\left(\frac{2}{10}\,\Omega\right)$ pour le réglage. De cette sorte on pouvait prendre sur le courant (courant alternatif de 40 ampères et 50 volts) ce que l'on voulait ; un ampère-mètre branché sur le circuit donnait les évaluations par lecture.

Naturellement on dut essayer pour chaque four, quelle température correspondait à une intensité donnée du courant. Ceci s'effectuait avec un pyromètre Le Chatelier, spécialement établi par Heraeus pour notre laboratoire, qui nous avait servi dans plusieurs travaux faits au four à gaz et qui avait été vérifié par la Physikalische Reichsanstalt. On avait installé dans le tube de porcelaine du four un tube de verre très peu fusible dans lequel se trouvait introduite la substance de contact.

Deux séries d'expériences nous montrèrent la correspondance entre les températures indiquées par le pyromètre et les ampérages.

Ampères	I	II	Ampères	I	II
16,5	485°	480°	19,5	627°	623°
17	500°	498°	20	654°	650°
17,5	530°	526°	20,5	680°	675°
18	546°	550°	21	700°	700°
18,5	578°	576°	21,5	720°	720°
19	594°	596°			

Comme on le voit, on peut de cette sorte, en réglant le courant au moyen des résistances intercalées, maintenir la température juste à quelques degrés près ; l'on a dans le four électrique un excellent moyen pour obtenir non seulement des températures élevées mais ausssi des températures constantes.

Comme la résistance du platine augmente un peu par l'usage, il est nécessaire de recommander pendant la durée d'une longue série d'expériences le contrôle du four.

On mesura la température pour les différentes parties du four dans l'intérieur en partant du milieu et l'on trouva que de chaque côté elle était constante sur une longueur de 10 centimètres, soit 20 centimètres en tout.

Pour cette raison, dans toutes les expériences la couche de substance de contact ne reçut pas une longueur de plus de 20 centimètres et l'on eut le soin de la placer toujours dans la partie médiane du tube.

Comme la couche isolante du four ne se laisse pénétrer que très lentement par la chaleur, il s'écoule plusieurs heures jusqu'à ce que la température soit devenue constante dans le tube de porcelaine. Par un surchauffage approprié on arrive à réduire le temps de chauffage préparatoire à 1 heure-1 heure et demie.

Recherches avec l'oxyde de fer.

De même que Lunge et Pollit, nous avons utilisé comme oxyde de fer le produit techniquement pur provenant du grillage des pyrites d'Aguas-Teñidas. D'ailleurs Lunge et Pollit ont reconnu l'action très nuisible d'une quantité même restreinte d'humidité dans de nombreuses expériences (fait déjà connu par le brevet du *Verein Chemischer Fabriken* de Mannheim). Au contraire C. J. Russell et Norman Smith [1] trouvèrent que par l'absence complète d'humidité, obtenue par l'action énergique sur les gaz de l'anhydride phosphorique fraîchement distillé, la combinaison des gaz SO^2 et O ne s'effectue presque pas ou plus du tout au contact des différents oxydes métalliques ou du platine. Ils ne firent assurément avec l'oxyde de fer que très peu d'expériences et l'on ne pouvait en tirer aucune conclusion déterminée dans ce sens.

Nous avons essayé de combler ces lacunes ; nous avons fait passer le mélange de gaz, séché comme précédemment dans l'acide sulfurique concentré et dans une tour à coke, puis dans un tube de verre en forme de serpentin de 2 centimètres de diamètre et de 80 centimètres de longueur. Ce dernier tube était rempli d'anhydride phosphorique frais et on l'avait placé juste avant le tube de contact. Les gaz restent là, suivant la vitesse du courant, de 7 à 10 minutes en contact avec l'anhydride. Pour assurer une meilleure étanchéité des liaisons en caoutchouc, celles-ci étaient recouvertes d'une couche de vernis alcoolique à la gomme laque. Comme substance de contact on se servit de morceaux gros comme des lentilles provenant des grillages d'Aguas-Teñidas, posés en couche de 20 centimètres de long et représentant un poids de 30 grammes. Comme dans toutes ces expériences on devait laisser passer le courant gazeux pendant un temps prolongé (20 heures) on obtenait le maximum de transformation pour la température considérée. Dans les expériences signalées plus loin sous les n°s 1 et 2 on n'avait pas intercalé de tube à anhydride, cet appareil ne fut introduit qu'à partir de l'expérience 3 afin de vérifier si une dessication meilleure pouvait avoir une influence. Les chiffres se rapportent au tableau I.

---

(1) *Journ. chem. Soc.*, **1900**, 340.

Le pentoxyde de phosphore près de l'ouverture était devenu déliquescent mais le reste, c'est-à-dire la plus grande partie, était resté pulvérulent.

Les nombres reproduits dans les tableaux ne montrent pas de plus grandes différences que lorsqu'ils ont trait à des séries de même ordre.

TABLEAU I

Température		Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 $^0/_0$	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé $^0/_0$
1.	555°	2,2	27	150	53,9
2.	555°	3,0	25	150	52,3
On intercala le tube à anhydride phosphorique :					
3.	555°	2,2	22	135	52,2
4.	555°	3,1	23	150	52,7
5.	555°	2,4	22	150	51,0
6.	555°	4,4	20	120	52,4
On enleva le tube à anhydride phosphorique :					
7.	555°	4,2	23	120	55,1

En opposition avec les résultats obtenus par Russell et Smith, certainement dans des conditions d'expérience et de température tout à fait autres et avec d'autres substances de contact pour la plupart différentes, on n'arriva pas par la dessication complète à une diminution dans la transformation. Du moins dans nos conditions expérimentales à 555° on ne peut l'admettre.

TABLEAU II

Température		Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 $^0/_0$	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé $^0/_0$
1.	450°	24	3,2	75	6,4
2.	450°	22	3,4	75	10,6
3.	485°	20	4,3	75	18,0
4.	485°	22	2,5	90	20,7
5.	500°	22	2,7	110	31,0
6.	500°	17	3,9	110	27,8
7.	528°	20	3,9	120	42,8
8.	528°	22	3,0	120	39,3
9.	528°	21	3,4	120	44,1
10.	548°	20	3,3	110	54,2
11.	548°	23	3,1	135	54,2
12.	548°	18	3,4	120	56,0
13.	562°	20	4,0	135	59,1
14.	562°	20	3,5	135	60,7
15.	562°	20	2,8	135	59,7
16.	577°	23	3,4	135	67,5
17.	577°	20	4,8	120	65,0
18.	577°	21	4,3	135	64,3
19.	595°	22	4,5	135	65,0
20.	595°	21	3,3	135	64,1
21.	595°	20	4,2	135	63,6
22.	625°	23	3,0	150	70,3
23.	625°	22	3,5	120	71,5
24.	625°	24	3,4	150	69,8
25.	652°	23	4,4	120	64,8
26.	652°	23	4,4	140	63,4
27.	652°	25	4,0	120	64,3
28.	677°	22	5,0	135	58,6
29.	677°	21	3,5	90	59,8
30.	677°	20	4,0	120	56,0
31.	700°	23	3,2	105	49,5
32.	700°	21	3,1	135	48,2
33.	700°	20	3,2	105	47,4

La dessication plus parfaite des gaz par le pentoxyde de phosphore avait au contraire un certain avantage. Dans toutes les expériences un peu de liquide se condense à l'extrémité froide du tube de

contact, consistant ordinairement en anhydride sulfurique et en acide monohydraté, qui naturellement par échauffement devraient être chassés dans le premier vase d'absorption. Le point d'ébullition élevé de l'acide sulfurique (326°) ne rend pas cette opération très agréable mais lorsque l'on a desséché les gaz avec l'anhydride phosphorique il ne produit point d'acide H^2SO^4 mais seulement de l'anhydride SO^3 (46°) que l'on peut facilement chasser.

La série d'expériences immédiatement citées n'était qu'une répétition de celles déjà effectuées par Lunge et Pollitt, mais faites au moyen d'un four à gaz, par suite avec moins de certitude sur la température, en employant comme substance de contact les résidus de grillage d'Aguas-Teñidas en couches et en quantité correspondantes aux expériences du tableau I. Nous voyons sur le tableau II que la transformation en SO^3 est déjà notable à 450°, qu'elle monte perpétuellement, atteint son maximum vers 625° avec une transformation de 70,5 °/₀ et diminue lorsque la température dépasse ce terme. Le maximum obtenu à 625° est notablement plus élevé que celui obtenu à la même température par Lunge et Pollitt avec la même substance de contact, mais avec des déterminations moins sûres. Il ne nous a pas été permis d'établir si cela provenait d'un réglage de température plus exact, ou d'un état physique plus favorable de l'oxyde de fer ou d'autres causes.

Expériences effectuées avec de l'oxyde de fer arsenical.

Il avait été établi par Lunge et Pollit que lorsque l'on se servait d'oxyde de fer pour transformer SO^2 en SO^3 la teneur en arsenic n'agissait pas comme un « poison » (comme cela a lieu différemment avec le platine) et qu'elle n'est pas nuisible pour la marche du procédé (comme cela a été dit dans un brevet du Mannheimer Verein) mais qu'elle agit utilement, qu'un seul et même oxyde de fer, après qu'il a été imprégné d'arsenic, augmente tout particulièrement d'efficacité. Lunge et Pollitt attribuaient cela à la propriété bien connue des arsenite et arseniate d'absorber facilement de l'oxygène et de le céder facilement. Au commencement de leurs expériences ils avaient rencontré de grandes difficultés pour imprégner régulièrement la couche de contact avec de l'arsenic, à cause de la sublimation et, quoique nous ayons été à même de profiter de leur expérience nous avions aussi à lutter avec les mêmes difficultés. Voici comment l'on opéra.

Dans la partie antérieure d'un tube à combustion, dans le milieu duquel se trouvaient 34 grammes d'oxyde de fer, on introduisit 20 grammes d'anhydride As^2O^3. L'acide arsénieux fut chauffé au moyen d'un brûleur de Bunsen, sublimé dans un courant d'air et entraîné dans le tube sur la partie contenant l'oxyde de fer ; à l'autre extrémité, la froide, l'anhydride se dépose en majeure partie. Cette opération fut recommencée après avoir retourné le tube. L'oxyde de fer ainsi traité avait au début une couleur brun rouge, sa teinte avait foncé et tourné au violet par ce traitement. Les grains, gros comme des lentilles, semblaient devenus compacts, ils étaient en partie comme agglomérés. L'analyse donna une teneur de 4,74 à 4,64 °/₀ d'arsenic.

Après que l'appareil eut été abandonné 8 heures à lui-même, environ, on commença une série d'expériences.

TABLEAU III

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 °/₀	Vitesse moyenne du courant en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé °/₀
1.	625°	2,0	26	120	25,1
2.	625°	2,4	28	105	26,3
3.	625°	2,4	25	120	29,2
4.	625°	2,7	24	105	31,1
5.	625°	3,3	23	105	32,2
6.	625°	3,2	25	105	38,8
7.	625°	2,0	25	120	47,7
8.	625°	3,4	24	90	48,7
9.	625°	1,7	29	105	50,2
10.	625°	2,4	26	120	55,0
11.	625°	3,9	25	120	55,0
12.	625°	3,0	25	120	55,2
13.	652°	2,4	27	105	56,9
14.	652°	2,2	26	120	58 2
15.	652°	2,6	23	105	58,0
16.	652°	2,7	25	105	55,1
17.	652°	3,0	24	105	55,1
18.	677°	2,2	26	120	49,8
19.	677°	2,4	26	105	49,1
20.	600°	3,1	24	105	40,3

D'abord ce ne fut qu'au bout de 100 heures que l'optimum fût atteint et encore il était de 25 degrés plus haut qu'avec l'oxyde de fer pur. D'où pouvait provenir cette différence d'action peu avantageuse ? Probablement par suite d'une modification préjudiciable de la surface de la matière de contact par le traitement. Nous fîmes alors des expériences en suivant une autre méthode de préparation. En chauffant 40 grammes d'oxyde d'Aguas-Teñidas avec 10 grammes d'anhydride arsénieux dans un tube scellé porté à 650° (on maintint le tube pendant une demi-heure à cette température) on eut une pré-

paration tenant de 5,34 à 5,28 % d'arsenic. On mélangea cette masse, pour avoir une teneur en arsenic moins élevée, avec un poids égal de résidu de grillage pur. et on l'employa en couche de 30 grammes étalée sur 20 centimètres de longueur.

TABLEAU IV

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Teneur moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	625°	3,7	25	105	52,4
2.	625°	4,1	23	120	65,9
3.	625°	2,6	23	120	68,5
4.	625°	3,6	24	120	66,0
5.	625°	4,1	22	120	65,1
6.	652°	3,2	23	120	69,9
7.	652°	3,4	24	90	61,8
8.	652°	4,3	22	105	58,2

L'optimum de transformation de cette matière de contact concorde, aussi bien au point de vue du pourcentage que de l'élévation de la température, avec celui de l'oxyde de fer pur. Cela dépendait-il de celui qui lui était mélangé? On prépara une nouvelle matière de contact avec peu d'arsenic sans mélange subséquent d'oxyde de fer, en chauffant 40 grammes d'oxyde de fer grillé avec 2 grammes d'anhydride arsénieux en tube scellé à 575°. Le produit fut un peu plus poreux qu'auparavant et contenait 1,76 à 1,87 d'arsenic %.

Dans les expériences suivantes les n°s 1 à 3, 4 à 7 furent effectuées sans l'interposition du tube à anhydride phosphorique.

TABLEAU V

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	652°	4,0	23	120	59,3
2.	652°	2,6	22	120	59,4
3.	652°	4,7	23	105	56,8
4.	652°	3,6	23	120	59,4
5.	652°	3,9	22	120	57,9
6.	625°	4,5	27	105	62,0
7.	625°	4,9	24	105	60,5

Les résultats de cette série se tiennent entre ceux des séries III et IV, ils sont plutôt généralement au-dessous de ceux qui ont été obtenus avec l'oxyde de fer pur.

Nous avions donc obtenu dans les séries d'expériences III et V, faites avec de l'oxyde de fer arsenical, des valeurs de transformation un peu inférieures à celles que donne l'oxyde de fer pur. Dans la série IV le maximum était presque le même qu'avec l'oxyde pur. Comme les autres conditions expérimentales (choix de la matière, vitesse du courant, température) dans les essais actuels étaient aussi voisines de celles de Lunge et Pollit que cela était possible dans un appareil autre et modifié, la raison expliquant la diminution pouvait bien être que la préparation de l'oxyde de fer arsenical donne dans un cas un produit plus avantageux que dans un autre. Nos recherches avec de l'oxyde de fer non arsenical nous ayant donné le même degré de transformation que celui trouvé par Lunge et Pollit avec de l'oxyde arsenical, il n'y avait pas à s'attendre *a priori* en utilisant notre oxyde fer très actif à ce qu'on obtienne un avantage semblable aussi marqué que précédemment. Il nous sembla d'autant plus important de ne plus nous servir plus longtemps de préparation de fer obtenue fortuitement mais de recourir à des combinaisons chimiques déterminées, comme celles que l'on voit dans la série d'expériences qui suit.

Expériences avec des arsenite et arseniate de fer artificiels.

D'après la théorie énoncée plus haut que la transformation SO^2 en SO^3 pouvait provenir du transport de l'oxygène de l'arséniate de fer sur le gaz sulfureux, ce sel se transformant en arsénite réoxydé à son tour en arséniate, il venait de suite à l'idée d'employer les deux sels, à l'état pur, comme catalyseurs. On opéra comme il suit :

A) De l'*arséniate* de fer fut ainsi préparé. On traita de l'arséniate de sodium commercial Na^2HAsO^4 par une quantité calculée de soude caustique pour en faire un sel tribasique et cette solution fut versée dans une liqueur chaude renfermant une quantité équivalente d'un sel ferrique. Le précipité qui se forma fut filtré, lavé et séché ; il formait une poudre brun clair qui cédait de l'eau quand on la chauffait à 200°. L'analyse donna pour sa composition 31,8 à 31,3 % d'arsenic, alors que le sel normal $Fe^2As^2O^8$ exige pour cette formule 38,5 %. On est en droit de penser qu'il y avait un excès d'oxyde

de fer [1]. De cette matière on prit 30 grammes que l'on étala en couche de 20 centimètres de longueur.

TABLEAU VI

Température		Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	595°	3,2	24	105	44,9
2.	595°	3,1	27	90	46,5
3.	625°	3,4	23	135	57,9
4.	625°	3,0	23	120	69,1
5.	625°	2,6	24	120	70,1
6.	652°	4,2	21	120	63,2
7.	652°	4,0	25	125	62,4
8.	652°	3,4	26	135	62,8
9.	652°	3,8	24	135	63,7
10.	677°	3,6	24	105	58,1
11.	677°	4,1	26	105	57,7

Au début du chauffage il se dégagea de la substance de contact de faibles quantités de As^2O^3 qui se déposèrent à l'extrémité du tube. Après ces expériences l'arséniate avait pris une couleur verdâtre; grillé dans un courant d'air il redevenait brun.

Comme le montre le tableau VI l'optimum de tranformation de l'arséniate de fer est analogue à celui de l'oxyde de fer pur à 625° et lui correspond également au point de vue de la grandeur.

B) On prépara l'*arsénite* de fer en additionnant du chlorure ferrique d'une solution équivalente du sel Na^2HAsO^3; il ne se produisit qu'un faible précipité. En évaporant au bain-marie il se sépara une bouillie épaisse que l'on filtra et lava soigneusement. La poudre obtenue par séchage à l'air perdit les derniers restes de l'eau qu'elle contenait par un chauffage prolongé à haute température. A 200° on dût s'arrêter car à ce point il y avait déjà décomposition. L'analyse donna 50,92 à 51,06 % d'arsenic. L'arsénite normal $Fe^2As^2O^6$ devrait renfermer 41,93 % d'arsenic; notre préparation contenait donc beaucoup plus d'arsenic. Elle était très légère, une couche de 20 centimètres ne pesait que 10 grammes.

TABLEAU VII

Température		Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	625°	2,6	24	75	37,6
2.	625°	4,0	27	90	38,1
3.	625°	4,5	21	80	40,1
4.	652°	4,6	24	75	40,1
5.	652°	4,4	24	80	40,0

Au début de la chauffe il se dégagea de la masse d'assez grandes quantités d'anhydride arsénieux; les expériences furent commencées lorsque ce dégagement eût cessé. Ces essais ne furent pas poussés au-dessus de 652°, car on ne pouvait à peine s'attendre à une élévation du degré de transformation de SO^2 en SO^3 à des températures plus élevées; d'autre part on avait la preuve que la catalyse s'effectuait aussi bien en partant des degrés d'oxydation les moins élevés qu'en partant des plus hauts, mais il est vrai pas tout aussi bien que dans le dernier cas.

Expériences avec l'anhydride arsénique

Dans les expériences précédentes on devait étudier l'action catalytique des acides de l'arsenic, celle de l'oxyde de fer en étant exceptée, mais nous n'avions pas là-dessus toute sécurité. On pouvait y arriver en employant les acides de l'arsenic sans l'emploi de l'oxyde de fer. Il n'avait pas à penser à l'anhydride arsénique à cause de sa grande fluidité; il est très fusible et pour l'employer à haute température, il faut le combiner à une substance poreuse qui le retienne et l'empêche d'entrer en réaction. Nous avons fait choix de la pierre ponce qui ne doit pas être considérée comme un support tout à fait indifférent comme le montrent les essais préliminaires suivants. Des morceaux de pierre ponce gros comme des pois furent traités par de l'eau régale et lavés; ils montraient un degré de transformation de SO^2 en SO^3 (dans des conditions analogues à celles de nos expériences) de 23,8 à 24,7 %. Comme le traitement précédent n'avait pas éliminé tout le fer, on calcina la matière dans un courant d'hydrogène et on la traita encore une fois par l'eau régale; elle avait encore un pouvoir de transformation

(1) A propos des arséniates complexes résultant de l'action des arséniates sur les sels ferriques, voir Metzke, *Zeit. anorg. Ch.*, XIX, 457.

de 19,9 à 15,1 %. On imprégna 7 grammes de la pierre ponce, purifiée autant que possible comme on vient de l'indiquer, d'une solution d'acide arsénique à 29 %; son poids augmenta de 45 %. La couche de matière fut toujours de 20 centimètres.

Comme il résulte de ces recherches, l'optimum de transformation avec l'acide arsénique se trouve entre 652° et 681°.

La chaleur transforma l'acide arsénique en anhydride, masse blanche, vitreuse, qui coula partiellement à l'extrémité inférieure du tube à combustion. Pour cette raison le tube fut retourné entre les expériences 2 et 3. Cette manipulation eut pour effet d'amener de l'humidité sur la substance de contact, ce qui amena une réduction assez importante, mais dans les expériences suivantes la transformation remonta à sa valeur précédente.

TABLEAU VIII

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	625°	4,6	20	90	40,7
2.	625°	4,2	22	105	53,9
Le tube fût retourné :					
3.	625°	5,3	21	75	38,3
4.	625°	4,5	23	135	56,2
5.	625°	2,7	22	115	50,2
6.	625°	3,5	23	120	50,1
7.	625°	3,1	23	105	52,0
8.	608°	3,8	23	90	39,4
9.	608°	3,3	26	100	39,2
10.	652°	3,9	23	120	52,5
11.	652°	3,8	24	100	55,0
12.	652°	3,9	23	120	53,1
13.	681°	2,6	23	105	53,3
14.	681°	3,1	23	105	53,7
15.	681°	3,1	24	105	55,1
16.	681°	4,0	23	95	52,6
17.	700°	3,1	24	100	45,1
18.	700°	3,7	22	90	47,7
19.	700°	3,9	25	115	47,0
20.	725°	4,9	21	75	41,3

L'action catalytique de l'anhydride arsénic formé par la chaleur peut s'exprimer ainsi :

$$As^2O^5 \rightleftarrows As^2O^3 + O^2$$

L'anhydride arsénieux As^2O^3 qui se forme reprend momentanément de l'oxygène avant qu'il puisse être entraîné par sublimation. Ce fait, que de l'anhydride As^2O^3 ne se sublime pas et que les expériences peuvent être prolongées aussi longtemps que l'on veut, montre que la réaction que nous venons de donner est réversible. Si ce n'était pas le cas 2,6 gr. d'anhydride As^2O^5 seraient réduits par 1,4 gr. de gaz SO^2, tandis que pendant ces expériences au moins 10 grammes d'anhydride sulfurique furent mis à contribution.

En l'absence complète de l'oxyde de fer, et en faisant abstraction de la réaction se produisant sur la pierre ponce [1] dont l'action ne peut être que faible car la surface développée est minime, les pores de la pierre ponce étant presque entièrement remplies, il y a une action catalytique importante sur le mélange d'air et d'anhydride SO^2. Le maximum d'action est ici plus élevé notablement qu'avec l'oxyde de fer ou l'arséniate.

Expériences avec des substances cuprifères

C'est un fait connu que ces matières ont été employées comme substances de contact pour le cas présent. Il fallait établir si elles se comportaient vraiment d'une manière plus avantageuse que l'oxyde de fer pur, alors que l'on opérait dans les mêmes conditions pour ces deux corps.

Tout d'abord on redétermina l'action catalytique des résidus de grillage d'Aguas-Teñidas.

Longueur de la couche	20 centimètres
Poids d'oxyde.	20 grammes

L'oxyde de fer utilisé pour ces recherches fut imprégné d'une solution de sulfate de cuivre à 10 %. L'analyse montra, sur deux essais, une absorption de 0,66 % de cuivre.

La même substance fut maintenant trempée dans une solution concentrée à chaud de sulfate de cuivre. L'analyse lui donna une teneur de 5,00 — 5,01 % de cuivre.

(1) Celle-ci ne peut être que très petite car il n'y a que de très petites parties qui restent à découvert, tout étant recouvert avec de l'anhydride arsénique.

TABLEAU VIII *bis*

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	640°	2,8	23	120	6,14
2.	640°	3,1	21	110	65 8
3.	640°	5,5	23	95	63,1

TABLEAU IX

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minutes	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	640°	5,3	25	90	62,9
2.	640°	3,5	22	120	64,8
2.	640°	3,0	22	110	65,0

TABLEAU X

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minutes	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	640°	3,2	24	110	69,5
2.	640°	4,7	23	90	65,2
3.	640^6	4,7	25	105	67,3
4.	640°	4.7	27	115	65,1

Comme on ne pouvait imprégner la substance de contact de plus de 5 % de cuivre on eût recours à une autre méthode. De l'oxyde Fe^2O^3 finement tamisé fut entimement mélangé avec de l'oxyde de cuivre également tamisé dans le rapport de 3 à 1 ; le tout fut chauffé au rouge blanc dans un creuset de terre. La poudre s'était agglomérée en une masse dure, cristalline, renfermant environ 53 % de fer et 20 % de cuivre. Le tube à combustion fut rempli avec cette matière.

Le poids de la substance de contact était de 37 grammes, la longueur de la couche de 20 centimètres.

TABLEU XI

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	640°	3,0	26	120	60,1
2.	640°	2,4	27	105	55,1
3.	640°	4.9	24	90	57,2

Les expériences ci-dessous furent effectuées avec une substance de contact préparée d'une manière analogue mais contenant parties égales des oxydes Fe^2O^3 et CuO calcinés. La masse noire, cristalline résultante renfermait environ 35 % de fer et 40 % de cuivre.

On opéra sur 32 grammes en couche de 20 centimètres.

TABLEAU XII

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse moyenne du courant gazeux en centimètres cubes par minutes	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	640°	2,1	25	110	57,1
2.	640°	2,1	29	150	59,7
3.	640°	3,3	24	120	57,9
4.	640°	2,2	28	120	55,0

Comme on le voit par les expériences de cette série il n'y eut en aucun cas d'amélioration de l'action catalytique de l'oxyde de fer. De faibles quantités de cuivre n'avaient aucune influence sur l'optimum de transformation. de plus grandes l'abaissaient d'une manière sensible. Ces observations ne prouvent nullement l'impossibilité que les choses ne se passent en grand différemment, cette addition ne semble en tous cas d'aucun secours.

Il ne semble y avoir, d'autre part, aucune donnée bibliographique sur les expériences effectuées avec le cuivre en l'absence de fer. Chacun connait la puissante action catalytique du chlorure de cuivre dans le procédé Deacon, action que l'on ne peut utiliser ici à cause de la volatilité de la matière. On n'a parlé de l'action du sulfate de cuivre, ni en petit, ni en grand. Mais comme l'oxyde de cuivre a été employé comme tel pour le cas présent (d'abord par Wœhler) et que les expériences quantitatives n'étaient pas connues de nous, nous entreprîmes des essais de ce genre.

On se servit d'oxyde de cuivre en petits morceaux comme on l'utilise pour l'analyse élémentaire.

Poids de l'oxyde de cuivre. . . . . 52 grammes
Longueur de la couche . . . . 20 centimètres

TABLEAU XIII

	Température	Composition moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience	SO^2 transformé %
1.	617°	6,0	22	45	22,1
2.	617°	5,8	24	45	22,1
3.	640°	3,7	25	70	30,0
4.	640°	4,8	23	65	30,6
5.	640°	3,7	25	75	30,3
6.	662°	4,9	24	75	44,0
7.	662°	2,9	28	75	45,8
8.	662°	5,1	23	70	43,4
9.	686°	4,1	28	75	47,9
10.	686°	3,7	26	75	48,4
11.	686°	2,2	24	125	45,9
12.	712°	3,2	30	80	47,6
13.	112°	2,8	25	75	42,4
14.	712°	2,9	26	90	50,0
15.	740°	5,4	30	45	40,0
16.	740°	6,5	30	40	41,1

Ici l'optimum de transformation est entre 686° et 740°; l'oxyde de cuivre est donc un plus mavais catalyseur que l'oxyde de fer pour la transformation de SO^2 en SO^3.

Expériences effectuées avec du verre, de la porcelaine et du quartz

Verre

Nous avons déjà dit que pour toutes ces expériences on s'était servi d'un tube à combustion en verre d'Iéna, rempli avec la substance de contact. La pensée venait naturellement d'une action possible du verre sur la transformation $SO^2 + O$ en SO^3. On fit alors des expériences avec des tubes vides, nettoyés avec soin.

TABLEAU XIV

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
1.	700°	2,2	20	75	0,0
2.	700°	5,5	17	60	0,0
3.	700°	5,5	17	60	0,0

Quoique quantitativement la formation de l'anhydride SO^3 n'ait pu être confirmée, on remarqua dans les récipients d'absorption des traces de nuages d'anhydride. La faible influence des parois de verre au point de vue catalytique fut également établie par Bodländer et Köppen (1).

Pensant qu'une meilleure répartition de la chaleur à l'intérieur du tube provoquerait une élévation de l'action catalytique, on remplit de débris de verre de même provenance l'intérieur du tube à combustion.

Poids des débris de verre d'Iéna. . . . . 21 grammes
Longueur de la couche . . . . 20 centimètres

(1) *Zeits. f. Electr.*, **1903**, 787.

TABLEAU XV

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 °/₀	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé °/₀
1.	700°	5,1	21	65	0,0
2.	700°	6,9	24	45	0,0
3.	700°	3,5	25	60	0,0

On ne pouvait également pas déterminer l'anhydride formé, il se formait aussi de petits nuages blancs qui étaient particulièrement épais, quand le mélange gazeux avait séjourné un temps prolongé dans le tube fermé.

Ces expériences montrent que l'action catalytique du verre d'Iéna sur la réaction est si petite que, pour notre but, elle peut être considérée comme tout à fait inexistante et l'on peut ne pas en tenir compte.

Porcelaine

Pour les températures supérieures au ramollissement du verre on dut remplacer l'enveloppe de verre par de la porcelaine. Il devint donc nécessaire de voir quelle influence catalytique avait cette dernière.

Porcelaine de Berlin avec couverte. — Les débris d'une capsule en porcelaine de Berlin furent introduits dans un tube à combustion en verre d'Iéna.

Le poids de la porcelaine était de 19,5 gr. ; elle formait une couche de 20 centimètres.

TABLEAU XVI

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 °/₀	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé °/₀
1.	700°	3,7	23	66	0,0
2.	700°	4,5	24	45	0,2
3.	700°	4,1	27	40	0,0

Biscuit de porcelaine de Berlin. — Des débris d'une assiette en biscuit de Berlin furent placés dans un tube à combustion en verre d'Iéna.

Le poids des débris de biscuit était de 14,2 grammes ; la couche était longue de 20 centimètres.

TABLEAU XVII

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 °/₀	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé °/₀
1.	700°	5,1	24	45	0,3
2.	700°	4,9	21	55	0,9
3.	700°	3,9	26	50	1,2
4.	625°	4,5	24	45	0,0
5.	625°	4,9	22	45	0,0

La matière avait été au préalable débarrassée de toute impureté par nettoyage, chauffée dans l'hydrogène, puis traitée par l'eau régale.

D'après ce qui précède l'action catalytique de la porcelaine à 625° est comme nulle, qu'elle soit mise en couverte ou non. Vers 700° le biscuit a une légère influence, mais très minime.

Silice

Cristal de roche. — C'est un fait connu que le quartz, sous ses différentes formes (sable, silice, etc.) a été proposé comme substance de contact pour la transformation de SO^2 en SO^3. Cette action catalytique fut attribuée par de nombreux chimistes à des impuretés contenues dans la matière (Fe^2O^3) ou à une meilleure répartition de la chaleur. Les expériences suivantes font voir que de l'oxyde de silicium pur peut agir :

Comme matière à expérimenter on prit des fragments de substance gros comme des lentilles, limpides, exempts de fer (par fusion au carbonate de sodium il n'y avait aucune réaction avec le sulfocyanure) ; ceux-ci avaient été chauffés dans l'hydrogène et traités par l'eau régale.

Poids du cristal de roche	24 grammes
Longueur de la couche	20 centimètres

Il ressort du tableau ci-dessus que l'optimum de transformation se trouve à 700° et atteint 9,2 %. Pendant que l'on chauffait on entendait des craquements dans le tube provenant de la rupture du quartz, résultant de son inégale dilatation suivant les axes. Après l'expérience les fragments de quartz avaient tous des éclatements, quelques-uns s'émiettaient en une poudre fine.

TABLEAU XVIII

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience	SO^2 transformé %
1.	625°	3,9	23	65	1,3
2.	625°	4,5	21	60	2,4
3.	625°	4,3	21	60	1,6
4.	625°	3,7	27	60	0,5
5.	652°	2,7	24	75	5,7
6.	652°	2,8	25	65	4,7
7.	652°	4,3	25	60	4,4
8.	681°	4,3	23	60	5,8
9.	681°	2,9	25	65	7,0
10.	681°	4,0	20	70	5,5
11.	700°	2,0	25	75	10,1
12.	700°	2,1	23	90	9,8
13.	700°	2,1	27	90	7,7
14.	750°	3,0	21	80	8,9
15.	750°	3,9	21	75	7,0

Verre de quartz. — Il n'était pas absolument vraisemblable, mais on pouvait le penser jusqu'à un certain point, que la nature cristalline du cristal de roche exerçait une influence comme catalyseur, que le bioxyde amorphe ne possédait pas. On opéra avec des débris de verre de quartz, provenant de chez Heraeus à Hanau, calcinés dans l'hydrogène et traités par l'eau régale. La couche de matière était de 20 centimètres et pesait 14 grammes.

TABLEAU XIX

	Température	Teneur moyenne du mélange gazeux en SO^2 %	Vitesse du courant gazeux en centimètres cubes par minute	Durée de l'expérience en minutes	SO^2 transformé %
3.	700°	4,6	24	50	5,0
2.	700°	3,4	25	60	4,7
1.	710°	3,4	28	60	7,4

La propriété de catalyseur n'est donc pas influencée par la nature cristalline ou amorphe de la silice. L'action catalytique ne peut donc pas être attribuée à une répartition de la chaleur à l'intérieur du tube, car il y a une différence d'action entre le quartz d'un côté, le verre et la porcelaine d'autre part, ces derniers devant agir comme répartisseurs de la chaleur (tableaux 14-17). Ceci semble vérifier les vues d'Ostwald, d'après quoi toutes les catalyses ne sont pas explicables par réactions intermédiaires; nous ne pouvons du moins nous les représenter.

Conclusions

1. La transformation catalytique de l'anhydride sulfureux et de l'air atmosphérique en anhydride sulfurique par le moyen de l'oxyde de fer est déjà manifeste à 400° dans les conditions que nous avons énoncées, elle arrive à atteindre 70 % à 625°, puis diminue à partir de ce point.

2. L'influence qu'exerce la dessication suivant qu'elle s'effectue seulement sur de l'acide sulfurique concentré ou bien qu'elle se continue sur de l'anhydride phosphorique, est à remarquer.

3. Les résidus de grillage de pyrites chargés d'arsenic donnent dans les meilleurs cas presque le même degré de transformation que l'oxyde de fer pur ; ceci concorde avec les résultats trouvés d'abord par Lunge et Pollit, mais la température est plus élevée que ces expérimentateurs ne l'avaient trouvée tout d'abord.

4. On arrive généralement au même résultat avec de l'arséniate de fer préparé par voie humide et à la même température pour le degré de transformation de 70 %. L'arsénite agit moins avantageusement, mais cela semble provenir de sa nature complexe.

5. De l'anhydride arsénieux exempt de fer possède une forte fonction catalytique ; son maximum est d'environ 50° plus élevé.

6. Le mélange de sulfate de cuivre ou d'oxyde à l'oxyde de fer est sans influence avec peu de cuivre, avec de grandes quantités il y a une action moindre ; l'oxyde pur est encore moins actif.

7. Le verre d'Iéna et la porcelaine de Berlin avec ou sans émail possèdent une très faible action catalytique ; elle est manifeste à 700° mais à peine mesurable quantitativement. Par contre la silice, aussi bien à l'état de quartz qu'à celui de verre de quartz agit nettement, à 700° elle transforme jusqu'à 10 % de gaz sulfureux en anhydride.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 1er août. — Organisation générale des recherches solaires. Enregistrement continu des éléments variables du soleil. Note de M. H. Deslandres.

— Synthèse de divers alcools dans la série du cyclohexane. Note de MM. Sabatier et Mailhe.

Le chlorure de cyclohexylmagnésium réagit sur le trioxyméthylène en donnant le cyclohexylcarbinol qui bout à 181° sous 755 millimètres (corrigé). C'est un liquide d'odeur un peu camphrée, $d_0^0 = 0,944$. Il est identique avec le corps obtenu d'une part par Zelinski et d'autre part par Bouveault et Blanc. Chauffé avec du chlorure de zinc ce carbinol donne un carbure éthylénique $C^6H^{10} : CH^2$ bouillant à 105°, $d_0^0 = 0,828$; par oxydation directe il fournit l'aldéhyde $C^6H^{11}COH$ (Bouveault).

Le cyclohexylméthylméthylcarbinol s'obtient par action de l'éthanal sur le chlorure de cyclohexylmagnésium, il bout à 189° (corrigé) sous 755 millimètres $d_0^0 = 0,956$, par le chlorure de zinc il donne un carbure éthylénique bouillant à 135° $d_0^0 = 0,842$. L'aldéhyde isoamylique produit en réagissant sur le chlorure de cyclohexylmagnésium, le cyclohexylisobutylcarbinol $C^6H^{11}CHOHCH(CH^3)^2$ liquide à odeur de verveine bouillant à 123° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,916$; son carbure bout à 95° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,845$. Cet alcool traité par le mélange chromique fournit la cétone $C^6H^{11}COCH(CH^3)^2$, liquide à odeur de banane qui bout à 114° sous 20 millimètres.

En partant de l'acétone ordinaire on obtient le cyclodiméthylcarbinol $C^6H^{11}COH(CH^3)^2$ liquide d'odeur camphrée intense qui bout à 96° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,938$. Son carbure éthylénique bout à 151° (corrigé) sous la pression normale $d_0^0 = 0,864$.

Avec le benzylol on obtient le cyclohexylphénylcarbinol $C^6H^{11}CHOHC^6H^5$ qui bout à 168° sous 20 millimètres, le carbure éthylénique correspondant bout à 138° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,982$, oxydé par le mélange chromique il donne la cétone $C^6H^{11}COC^6H^5$ dont le point d'ébullition est peu différent.

L'acétophénone donne le cyclohexylphénylméthylcarbinol $C^6H^{11}.\ COH\begin{cases}CH^3\\C^6H^5\end{cases}$ qui bout à 168° sous 20 millimètres $d_0^0 = 1,043$ il possède une odeur de genêt et son carbure bout à 159° sous 36 millimètres $d_0^0 = 0,981$.

Avec la benzophénone la réaction est irrégulière et donne du benzhydrol au lieu de diphénylcyclohexylcarbinol.

L'action du formiate d'éthyle sur le chlorure de cyclohexylmagnésium, donne avec un très bon rendement le dicyclohexylcarbinol qui fond à 63° et bout à 166° sous 20 millimètres ; son carbure éthylénique bout à 133° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,919$. Oxydé par le mélange chromique ce corps donne la cétone $C^6H^{10}COC^6H^{11}$ qui bout à 159° sous 20 millimètres $d_0^0 = 0,986$. Le chlorure de cyclohexylmagnésium en réagissant sur cette cétone donne du dicyclohexylcarbinol et non du tricyclohexylcarbinol.

— Les caractéristiques des traces foliaires tubicaules ou anachoroptéridiennes, par MM. C.-Eg. Bertrand et F. Cornaille.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brunner de 0m,16) pendant le premier trimestre 1904. Note de M. J. Guillaume.

— Sur les zéros des fonctions entières d'ordre entier. Note de M. Pierre Bodroux.

— Sur la mesure indirecte de la vitesse propre des navires aériens. Note de M. Paul Renard.

— Sur les hélices sustentatrices. Note de M. Edgard Taffoureau.

— Sur le coefficient *a* des diamètres rectilignes. Note de M. E. Mathias.

Aux valeurs élevées de *a* (voisines de un) correspondent des corps dont les températures critiques peuvent différer de plusieurs centaines de degrés.

Les très basses valeurs de *a* ne peuvent être données que par des corps à corps critiques très bas.

— Sur l'indice de réfraction des solutions. Note de M. C. Chéneveau.

M. Van Aubel a trouvé que la loi sur l'indice de réfraction des solutions indiquée par M. Cheneveau ne s'applique pas plus aux solutions qu'aux mélanges. La conclusion de M. Van Aubel provient de ce qu'il n'a pas tenu compte de la densité du dissolvant. Toutefois il est à remarquer que pour le chlorure de lithium dissous dans l'eau et dans l'alcool amylique, la nature du dissolvant n'intervient pas dans l'influence du corps dissous sur la marche de la lumière dans la dissolution.

— Sur l'ampéremètre thermique à mercure. Note de M. C. Camichel.

— Action de l'ammoniac sur le bromure de bore et sur le chlorure phosphoreux. Note de M. A. Joannis.

En faisant réagir l'ammoniac sec sur le bromure de bore refroidi à 10° on obtient non une combinaison ammoniacale de bromure de bore, comme l'ont expliqué divers expérimentateurs mais une décomposition en imidure de bore et en bromure d'ammonium. Si on opère à 0° on obtient du bromure d'ammonium ammoniacal comme l'a indiqué M. Troost.

$$2\,BoBr^3 + 27\,AzH^3 = 6\,(AzH^4Br.\ 3\,AzH^3) + Bo^2(AzH)^3.$$

On faisait réagir l'ammoniac sec sur le chlorure phosphoreux à une température de 78° on obtient un corps qui parait être un mélange d'amidure et d'imidure de phosphore ou plutôt un produit ayant pour formule $AzH.\ PAzH^2$.

— Dosage du bismuth par électrolyse. Note de MM. Hollard et Bertiaux.

Pour séparer le bismuth du cuivre on précipite la solution des deux métaux à l'état de sulfates par l'acide phosphorique, on élimine le cuivre par des lavages à l'acide phosphorique étendu et par du sulphydrate d'ammoniaque et du cyanure d'ammonium. Le phosphate de bismuth est dissous dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, et on le transforme en pyrophosphate par évaporation en présence d'acide sulfurique, jusqu'à formation de fumées blanches. On étend et électrolyse avec 0,1 amp.; la durée de l'électrolyse est de 24 heures.

La séparation du plomb et du bismuth se fait en transformant les métaux en sulfates et en électrolysant la solution du sel de bismuth contenant le sulfate de plomb après l'avoir additionnée d'une quantité déterminée d'alcool qui insolubilise complètement le sulfate de plomb sans entraver pour cela la précipitation électrolytique du bismuth.

— Sur l'existence de trois sortes de cellules phagocytaires chez les amphipodes normaux. Note de M. Bruntz.

— Sur les urnes de *Sipunculus nudus L.* Note de M. Ladreyt.

— Sur une hémogrégarine de *Psammodromus algirus*. Note de MM. Soulié.

— Sur la structure du milieu cristallin. Note de M. G. Friedel.

Sur les gisements callovien de la frontière du Maroc. Note de MM. Louis Gentil et Paul Lemoine.

Le callovien existe à la frontière du Maroc septentrional, avec deux faciès distincts : l'un représenté par des schistes à Posidonies, doit être mis en parallèle avec le faciès dauphinois du callovien de la région subalpine ; l'autre représenté par le calcaire à Céphalode du Ras Asfour.

— Sur les roches éruptives rapportées de la mission Niger-Benoué-Tchad. Note de M. Henry Hubert.

Les roches qui constituent les cataractes du Mayo-Kabi à sa sortie du lac Toubouri sont formées par un granit porphyroïde. Ce granit présente de grandes analogies avec celui qui encaisse les rapides du Niger au voisinage de Kandaji et avec celui de la cataracte du Nil à Syéva. A 20 kilomètres en aval de la haute cataracte de M. Bourao (60 mètres de hauteur), la rivière coule sur une roche se délitant en forme de dalles ; elle est constituée par une rhyolite à œgyrine. La découverte de ces ryolites a œgyrine acquiert de l'importance par suite de la rencontre de roches analogues qui vient d'être faite au lac Tchad.

— Nouvelles observations sur la dernière transgression de la Méditerranée. Note de M. Ph. Négris.

— Recherches sur la lactase animale. Note de MM. Bierry et Gmo-Salazar.

La lactase est un ferment soluble qui existe chez le fœtus bien avant la naissance, et qui paraît localisée, chez le chien tout au moins, dans les cellules de la muqueuse intestinale.

— S. Odier adresse une note ayant pour titre : « Critique de la démonstration du principe de l'harmonie de Rameau. »

Séance du 8 août. — M. Le Président annonce qu'en raison de la fête de l'Assomption, la séance du lundi 15 août est remise au mardi 16.

— Sur les changements de courbure que subissent certains niveaux à bulle d'air, sous l'influence des variations de température. Note de M. G. Bigourdan.

— Equations générales du mouvement des nappes d'eau infiltrées dans le sol. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur différents résultats obtenus par la Métrophotographie. Note de Laussedat.

— Sur l'emploi d'un tétraèdre de référence mobile en Géométrie Caleyenne. Note de M. A. Demoulin.

— Sur les groupes p^m (p-premier) dont tous les sous-groupes p^{m-2} sont abéliens. Note de M. Potron.

— Sur un théorème de M. Borel dans la théorie des fonctions entières. Note. de M. Rémoundos.

— Sur la déperdition de l'électricité dans l'air, observée au sommet de la tour Eiffel, pendant l'orage du 4 août. Note de M. A. B. Chauveau.

— Théorie des solutions diluées basée sur la loi de Van t'Hoff. Note de M. Ariès.

Cette note a pour but de démontrer que la loi de Van t'Hoff sur la pression osmotique peut s'énoncer de la façon suivante : « Toute substance dissoute en quantité suffisamment petite dans un dissolvant, dont la température T et le volume V demeurent invariables, fait croître la pression. p du dissolvant de la pression Δp qui serait exercée par le corps dissous s'il était seul à occuper, à l'état de gaz parfait, le volume V de la solution ; le potentiel du dissolvant a la même valeur avant et après l'introduction du corps à dissoudre ». Cette loi, à elle seule, suffit pour retrouver toutes les formules employées dans les expériences de tonométrie et de cryoscopie, et l'on peut en tirer très simplement les expressions connues des potentiels h_0 et h_1, des deux corps en jeu, dissolvant et corps dissous.

— Sur la permanence des corps cristallitiques dans les cristaux. Note de MM. F. Osmond et G. Cartaud.

La production de contours cristallitiques quand on attaque par un réactif convenable un métal ou un alliage formé de grains cristallins serait due entre autres causes à ce que dans le bronze à 9 % d'étain, par exemple, les grains d'eutectique, fragiles, se désagrègent quand on fait une coupe à la lime et sont remplacés par des trous. Dans la suite du polissage ces trous ne s'approfondissent pas ; ils deviennent la cause et le fond d'autant de dépressions à pentes douces, de sorte qu'une coupe conduite par deux grains d'entectique présente à un moment donné une figure en relief sur l'axe de cristallite. Si on continue le polissage avec du papier d'émeri de plus en plus fin et, finalement, avec de l'alumine lévigée placée sur un substratum un peu mou tel que du drap, on nivelle la surface, y compris les grains d'eutectique ; ces grains plus durs que le reste de la masse tendent à venir en relief tandis que sur l'axe du cristallite se forme une dépression. Quand on fait une attaque chimique qui dissout le métal à peu près parallèlement à la surface polie, les parties écrouies se colorent beaucoup plus que les parties intactes et les parties cristallitiques apparaissent en brun sur fond clair. En somme les apparences cristallitiques sont donc dues à une cause mécanique et l'on peut modifier ou éliminer les apparences cristallitiques en alternant les polissages et les attaques de façon que les attaques soient un peu en avance sur les polissages et en répétant ces opérations autant qu'il est nécessaire.

— Nouvelles recherches sur les aciers au vanadium. Note de M. Léon Guillet.

Il résulte de cette note : 1° Que les aciers au vanadium perlitiques, recuits à 900° et refroidis lentement (aciers normaux), n'offrent pas plus de fragilité que les aciers ordinaires à même dose de carbone et qu'à même résistance ils sont très sensiblement moins fragiles ; 2° les aciers semblent particulièrement sensibles aux traitements thermiques et mécaniques ; 3° les aciers à haute teneur en vanadium, dont tout le carbone est à l'état de carbure, sont absolument hétérogènes ; 4° seuls les aciers au vanadium intéressants sont ceux qui contiennent moins de 0,7 % de vanadium.

— Sur quelques dérivés de l'acide phosphorique pentabasique. Note de M. P. Lemoult.

Les tentatives faites pour obtenir des dérivés organiques penta-substitués du phosphore sont jusqu'à présent restées sans résultat. M. Gilpin est arrivé à préparer un produit tétranilidé contenant du chlore par anilidation du pentachlorure de phosphore. Toutefois si l'on fait réagir un homologue de l'aniline (par exemple l'orthotoluidine ou la m-xylidine) on obtient des phospho-éthers arylamidés de formule $R' - O - P \equiv (AzHR)^4$ où R' est un radical alcoolique, c'est-à-dire des dérivés de l'acide pentaphosphorique. Cependant la molécule de ces corps est beaucoup plus complexe et contient, en outre, 1 molécule d'alcool R'(OH) de cristallisation. Ces nouveaux corps se préparent à l'aide des composés $PCl \equiv (AzHR)^4$ mis en suspension dans un alcool bouillant auquel on a ajouté la quantité exactement calculée de l'alcoolate de sodium correspondant ; il faut avoir soin d'éviter la présence d'eau. Vis-à-vis des alcalis inorganiques ces composés éthero-amidés se comportent comme les bases phosphoazotées $RAz = P \equiv (AzHR)^3$ dont ils engendrent les sels.

— Sur l'acide diméthylpyroarsénique. Note de M. E. Baud.

L'acide monométhylarsénique anhydre, chauffé au bain d'huile à 130-140° dans un courant d'hydrogène sec, perd une demi molécule d'eau. Le composé obtenu répond à la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ HO \end{matrix} \!\! > AsO - O - AsO < \!\! \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}$$

il correspond à l'acide pyroarsénique dont il dérive par remplacement de deux oxhydriles par deux radicaux méthyl, c'est l'acide diméthylpyroarsénique.

— Sur l'existence de roches alcalines dans le centre africain. Note de M. Louis Gentil.

A propos d'une note communiquée à l'Académie, le 25 juillet par MM. Jammes et Mandoul : « Sur les propriétés bactéricides des sucs helminthiques. » M. le Dr G. André adresse un travail imprimé en 1878, ayant pour titre : « contribution à l'étude de la contre-fluxion dans la phtisie pulmonaire ; de l'utilité du tœnia dans cette maladie.

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note sur des colorants azoïques dérivés de l'α α-dinaphtol.

— M. D. Tommasi adresse une note ayant pour titre : « Remarques sur la dissolution électrolytique du platine dans l'acide chlorhydrique. »

Séance du 16 août. — Equation de deuxième approximation pour l'écoulement des nappes d'eau enfiltrées dans le sol et à faibles pentes. Note de M. J. Boussinesq.

— Nouvelles recherches sur la liquéfaction de l'hélium. Note de Sir James Dewar.

La liquéfaction de l'hélium a été obtenue par l'emploi de charbon de bois à basse température qui permet de produire des vides très-grands. D'un certain nombre d'expériences faites comparativement avec l'hydrogène, il ressort que le point d'ébullition de l'hélium doit être voisin de 6° absolu. Par ces recherches et en utilisant la méthode de condensation par le charbon on a pu démontrer la présence de très petites quantités d'hélium dans l'eau de pluie, dans l'eau de mer et même dans l'eau de la Tamise.

— Sur une combinaison cristallisée d'acétate et de thiosulfate de plomb : $2S^2O^3Pb(CH^3CO^2)^2Pb$. Note de M. P. Lemoult.

Quand on mélange une solution étendue de thiosulfate de sodium et une solution d'acétate de plomb il se fait un précipité blanc qui est le thiosulfate de plomb. Si l'on vient à ajouter de l'acide acétique, ce précipité disparaît plus ou moins complètement suivant la concentration de la première liqueur, et si l'on réussit à le dissoudre complètement on voit se former au bout d'un temps variable des cristaux formés d'aiguilles blanches, très-lourds atteignant parfois 3 à 4 millimètres de longueur. Le corps ainsi obtenu répond à la formule $2(S^2O^3Pb)\ (CH^3CO^2)^2Pb$ c'est une combinaison d'acétate et de thiosulfate de plomb ainsi que le démontrent l'analyse et la réaction.

— Les alliages de zinc et de magnésium. Note de M. O. Boudouard.

La détermination de la fusibilité d'un certain nombre d'alliages de zinc et de magnésium a conduit à cette conclusion qu'il existe un maximum ($t > 570$) et deux minima (355°-322°). Le point maximum met en évidence l'existence d'une combinaison définie Zn^2Mg. La couleur des alliages zinc-magnésium est d'un blanc plus ou moins brillant. Le métal à 10 % de zinc se scie et se lime bien ; il se craquelle par le martelage. A mesure que la proportion de zinc augmente l'alliage devient plus cassant.

L'examen microscopique de l'alliage à 50 % de zinc à permis de constater la présence d'un alliage de formule $ZnMg^4$ qui a pu être isolé par digestion avec une solution à 5 % de chlorure d'ammonium.

— Propriétés et constitution des aciers au chrome. Note de M. Léon Guillet.

L'étude micrographique et mécanique des aciers au chrome a conduit à les subdiviser en quatre classes. Au point de vue industriel les aciers à carbure double doivent être rejetés ; ils sont trop fragiles ; quant aux aciers martensitiques, vu leur dureté minéralogique très grande, ils ne peuvent être utilisés que dans des cas très particuliers.

— Sur l'évolution de la structure des métaux. Note de M. G. Cartaud.

— Les premiers stades du développement de la sacculine (*sacculina carcina Rathke*). Note de M. Paul Abric.

— Sur la valeur comparée des tissus de la queue au point de vue de la régénération chez les larves d'Anocires et sur l'absence de cette régénération. Note de M. P. Wintrebert.

— Sur l'Oucane de Chabrières (Hautes-Alpes) et sur l'origine des lapiaz. Note de M. E. A. Martel.

L'Oucane de Chabrières est un lapiaz situé au pied nord du roc de Chabrières, 2405 mètres à Chorges, Hautes-Alpes. Ce lapiaz par sa forme et sa constitution semble s'être formé en plusieurs stades par des causes multiples successives ou concomitantes tels que ruissellements terriens très puissants et infiltrations par érosion et corrosion, puis action des glaciers et enfin ruissellements modernes.

— M. Mathis adresse une note ayant pour titre : « Méthode particulière pour intégrer

$$\int \sqrt{(x-\alpha)(x-\beta)(x-\gamma)(x-\delta)}\, dx$$

quand α, β, γ, δ, sont réels $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ et que x est compris entre β et γ. »

— M. René de Saussure adresse un mémoire « Sur les grandeurs de la Mécanique ».

— M. N. G. Barbiéri adresse une note sur une « Méthode d'analyse immédiate de la substance nerveuse des mammifères. »

Séance du 22 août. — Petites dénivellations d'une masse aqueuse infiltrée dans le sol, de profondeurs quelconques, avec ou sans écoulement au dehors. Note de M. J. Boussinesq.

— Sur le cartilage étoilé ou ramifié. Note de M. Joannès Chatin.

Le cartilage étoilé ou ramifié, ainsi nommé en raison de l'aspect stelliforme ou rameux de ses cellules, était naguère encore considéré comme une espèce histologique fort rare ; on ne la mentionnait que chez les Céphalopodes. Cependant il a été retrouvé dans le tissu sclérotical des sauriens et tout récemment M. Chatin vient de constater sa présence dans un cartilage laryngien d'un mammifère (blaireau tué à l'état sauvage).

— L'inversion thermoélectrique et le point neutre. Note de M. de Metz.

D'après les recherches de Lord Kelvin, Avénarius, Tait et autres, entre la température du point neutre T_n et la température d'inversion T_{inv}, il existe deux relations simples et constantes :

(1) $$T_{inv} = 2\,T_n,$$

et

(2) $$T_{inv} = t_{1^o} + t_{2^o} = \text{const.}$$

t_{1^o} et t_{2^o} étant les températures des deux contacts du couple thermo électrique au moment de l'inversion quand le courant s'annule. Toutefois la plupart des couples étudiés par M. de Metz. l'ont condui à cette constatation que la valeur T_{inv} a, en général, une tendance à s'élever à mesure que la température t_0 s'abaisse ; mais le couple Ag — Zn fait exception à cette règle et suit une loi inverse. Le couple PtZn est intéressant en ce qu'il suit rigoureusement la loi indiquée et peut, associé à un bon thermomètre devenir un instrument précieux pour la mesure des basses températures.

Etude et préparation synthétique de quelques thio-uréides cycliques symétriques. Note de M. Pozzi-Escot.

La préparation des thio-uréides cycliques peut très bien s'obtenir en faisant réagir les amines cycliques sur le sulfure de carbone en présence d'un désulfurant et d'un agent de dissolution. Le meilleur solvant semble être l'alcool et les meilleurs désulfurants les alcalis caustiques. Toutes les uréides sont des corps blancs cristallisés. La diphène thio-uréide symétrique, par exemple, est cristallisée en belles paillettes feuilletées blanches fondant à 151-152°, la di-p.-toluène thio-uréide symétrique fond à 178-179°, etc. La réaction la plus intéressante que présentent ces composés est leur transformation en hydrocyancarbo-imide, par traitement au moyen du cyanure de potassium en présence d'un agent de désulfuration.

— Sur l'infuence qu'exerce l'état de santé du galactifère sur le point de congélation du lait. Note de MM. Guiraud et Lasserre.

Tous les laits d'origine pathologique qui ont pu être examinés, notamment les laits des animaux tuberculeux, ont présenté un point de congélation sensiblement inférieur à celui des laits normaux.

Séance du 29 août. — M. le Secrétaire perpétuel signale un ouvrage de M. J. de Mendizabal y Tamborrel, intitulé : « Tablas de multiplicar, etc. »

— Sur la chute des Perséides en 1904. Note de M. Henri Perrotin.

Les chutes des Perséides ont été très nombreuses. Le maximum s'est produit dans la nuit du 11 au 12 particulièrement entre 1 heure et 3 heures du matin. C'est d'ailleurs le matin entre minuit et 3 heures, que chaque nuit ont eu lieu le plus d'apparitions. Les étoiles filantes sillonnaient le ciel à peu près dans tous les sens, à l'est en particulier venant principalement de Persée et les autres d'Andromède, de Cassiopée, du Cygne, de la Grande-Ourse, de la Polaire, de Pégase. Le radiant de cet essaim a paru être une surface assez étendue dont le centre serait voisin de γ de Persée.

— Sur la résolution approchée de certaines congruences. Note de M. Frédéric Riesz.

— Sur la formule de la Tonométrie et de la Cryoscopie. Note de M. Ariest.

En s'appuyant sur la théorie des solutions diluées exposée dans une autre communication (C. R. 8 août 1904, p. 401), l'auteur a pu retrouver la plupart des formules de la Tonométrie et de la Cryoscopie.

— Observations sur la foudre en boule tombée à Autun le 16 juillet. Note de M. Roche.

Parmi les nombreux phénomènes plus ou moins bizarres produits par la foudre globulaire, on doit signaler que le paratonnerre semble être sans action sur elle.

— Sur les macles. Note de M. G. Friedel.

— Passage de la racine à la tige chez l'Auricule. Note de M. H. Ricome.

— Recherches sur l'assimilation de quelques substances ternaires chez les végétaux supérieurs. Note de MM. Mazé et A. Perrier.

Les plantes vertes sont capables d'assimiler les sucres comme les champignons et les microbes ; la seule distinction qu'il y ait lieu d'établir entre eux, c'est que les premiers peuvent créer ces substances aux dépens de l'acide carbonique de l'air, tandis que, parmi les autres, nous ne connaissons actuellement que les ferments nitreux et nitriques qui empruntent leur carbone à l'acide carbonique.

— Sur la conservation des farines par le froid. Note de M. Balland.

Il résulte d'essais partiels que les altérations des farines sont enrayées par le froid et que ces denrées pourraient être conservées dans les frigorifiques aménagés de façon à éviter leur hydratation.

M. F. Garros adresse une note ayant pour titre : « Plasticité des silicates et autres corps, retrait, dégourdi, odeur et goût terreux en céramique. »

Séance du 5 septembre. — M. Bertin présente un mémoire de M. Gayde, ingénieur en chef de la Marine, ayant pour titre : « Etude de la résistance des coques aux explosions sous-marines » accompagné d'un résumé analytique.

M. le Président signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Un volume publié sur les auspices de *l'Académie royale des Lincei* en l'honneur du troisième centenaire de sa fondation par M. R. Pirotta et contenant la réimpression d'un ouvrage de Frederici Cesi.

2° Le tome III des *Operè Mathematiche di Francesco Brioschi.*

— Sur un interrupteur à vapeur. Note de M. K. R. Johnson.

— Sur un réactif des phosphure, arséniure et antimoniure d'hydrogène. Note de M. Lemoult.

L'iodure mercurique dissous dans l'eau en présence d'iodure de potassium (HgI^2, nKI avec $n>2$) constitue un réactif très sensible pour déceler la présence des trois gaz : PH^3, AsH^3, SbH^3 qui le réduisent. Dans tous les cas il se fait de suite un précipité cristallin très caractéristique, jaune orangé, brun clair ou brun-noir dont le type est l'iodophosphure de mercure PHg^3I^3.

— Benzopinacone et benzopinacoline. Note de M. Amand Valeur.

MM. Dilthey et Last ont préparé par l'action de l'oxalate d'éthyle sur le bromure de phénylmagnésium un corps dont ils n'ont pas donné la composition, fusible à 181, et qu'ils considèrent comme la benzopinacoline (l'étude de ce corps conduit à lui attribuer la formule et la composition de la benzopinacone. Il est identique à la benzopinacone déjà obtenu par M. Valeur au moyen de l'oxalate de méthyle et du bromure de phenylmagnésium).

— Synthèse de l'Estragol et de dérivés aromatiques à chaîne non saturée. Note de M. M. Tiffeneau.

L'auteur prépare l'allylbenzène et le benzylpropylène ainsi que l'estragol en appliquant aux radicaux alcoylés non saturés la réaction entre un éther halogéné RX et un dérivé magnésien RMgX. Ainsi le phénylpropylène peut se préparer par l'action de l'ω-bromostyrol sur une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium, l'allylbenzène par action du bromure d'allyle sur C^6H^5MgBr et l'estragol par action de C^3H^5Br sur le bromure de p-anisyle.

— Sur l'appareil reproducteur des Mucorinées. Note de M. J. Dauphin.

Il résulte de cette note que : 1° le glucose, le lévulose et le galactose favorisent l'apparition des sporanges et provoquent la formation des œufs dans le *Mortierella polycephala* où ils n'avaient jamais été signalés ; 2° le lactose et le saccharose donnent seulement des sporanges et des chlamydospores ; 3° le maltose et la mannite donnent uniquement du chlamydospores.

— Sur les macles. Note de M. G. Friedel.

— Les rapports de la circulation sanguine et la mesure de la sensibilité tactile. Note de M. N. Vaschide.

ERRATUM

Ligne 18, page 705, n° de Septembre 1904 :
Au lieu de « 1 gramme par litre » lire « 16 grammes par litre ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 10 juin 1904

Coton artificiel. — M. Reber père, comme suite à la communication faite à la dernière séance sur des fils de pâte de bois, rappelle au Comité les articles de divers journaux sur un soi disant coton artificiel. Ce dernier, d'après les publications faites, est produit en traitant la cellulose de fibres de bois de sapin par du chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, on obtient ainsi une masse pâteuse qu'on fait passer par une filière, les fils qui en découlent sont passés par une faible solution de carbonate de soude, puis par de l'eau et séchés.

M. Justin-Mueller fait observer que ce procédé ainsi que des procédés analogues, qui reposent sur l'emploi d'oxyde de cuivre ammoniacal pour rendre la cellulose pâteuse, sont employés concurremment pour la fabrication de soie et de crin artificiel, que les fils ainsi obtenus, lorsqu'ils sont très fins, ressemblent à la soie, et lorsqu'ils le sont moins ont l'aspect et la rudesse du crin. Il ajoute que ces genres de fils ne peuvent avoir ni la souplesse, ni l'aspect du coton, qu'en outre leur résistance à l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, sera toujours minime.

Plis cachetés ouverts à la dernière séance générale. — M. le Président en donne lecture, ce sont d'abord les n°s 397 et 399, déposés par M. Léon Lefèvre et la Société anonyme des Matières colorantes de Saint-Denis, ils traitent de nouvelles couleurs substantives. Ces plis ont été remis à l'examen de M. Justin-Mueller.

Ensuite le n° 396, déposé par M. Thierry, traitant d'une liqueur. L'examen de ce pli a été confié à M. Gascard père.

Formation du noir d'aniline. — M. O. Picquet, qui est chargé de l'examen du pli Schlumberger qui traite d'un noir d'aniline ne contenant dans sa formule de préparation pas de corps oxydants proprement dits, demande que cet examen soit joint à la Commission qui doit donner un compte rendu sur l'ouvrage de MM. Nœlting et Lehne sur le noir d'aniline, et que ces deux examens soient réunis en un seul. Le Comité se range de l'avis de M. Piequet. Ce dernier fait ensuite observer que dans les diverses formules de préparation de noir d'aniline par oxydation, il entre des quantités très variées d'oxydants, qu'en général il y en a pas suffisamment, selon, la théorie, pour l'oxydation de l'aniline en présence et que néanmoins on obtient par ces différents modes de préparation des noirs parfaitement employables. Notre collègue, qui a l'intention d'approfondir cette question à fond et de réunir les résultats qui en résulteront avec les travaux cités plus haut, exprime le désir de voir tout le Comité s'intéresser à la chose et que ses membres, dans la mesure du possible, s'associent à ces travaux, soit qu'ils feront part de leurs observations personnelles à ceux qui s'en occuperont particulièrement.

Le Comité approuve l'initiative prise par notre collègue.

Examen du pli cacheté n° 388, de M. Mattauch, concernant la priorité du grattage subséquent de l'article noir d'aniline au prussiate enluminé. — M. Justin-Mueller fait part au nom de la Commission, composée de MM. Victor Michel, René Kœchlin et du rapporteur, qui avait été chargée d'examiner ce pli, qu'elle n'a pas pu trouver d'antériorité concernant la simultanéité de l'application du noir d'aniline au prussiate matte et du grattage. La priorité en revient, par conséquent, à M. Mattauch. Le rapporteur, au nom de la Commission, demande l'impression du pli au Bulletin suivi du rapport le concernant. Accordé.

Les chlorures métalliques pour charger les cotons. — M. Justin-Mueller lit au nom de M. Adolphe Beck une étude sur l'emploi des chlorures pour la charge du coton. M. Beck passe en revue la particularité des différents chlorures en faveur ou contre leur emploi comme produits de charge. Il conclut que les propriétés des chlorures métalliques d'attaquer le coton en séchant à température élevée et la facilité avec laquelle ils se dissocient sous l'influence de la chaleur ne plaident pas en faveur de leur emploi pour la charge du coton. Qu'en les employant, la préférence devra être donnée au chlorure de calcium et cela en particulier pour le coton teint en noir d'aniline, car ce chlorure ne se dissocie qu'à une température rarement atteinte pendant le traitement des tissus. Le Comité demande lecture en séance générale de ce travail avec impression au Bulletin.

Dans la discussion qui suivait cette communication, M E. Blondel dit qu'il a eu l'occasion d'imprégnier alternativement des tissus de coton avec des solutions de chlorure de magnésium et de les sécher sur tambours, que ces tissus malgré les opérations répétées n'étaient pas altérées.

M. A. Dubosc fit ensuite remarquer que cela dépendait du genre de chlorure de magnésium qu'on employait, que le cristallisé ne donnait en général pas lieu à des accidents ou altérations, ce qui doit provenir de ce que le fondu contient des oxychlorures, tandis que le cristallisé en est exempt.

Séance du 8 Juillet 1904.

Technolexique. — La Société d'Ingénieurs allemands demande qu'on lui adresse le plus tôt possible la liste des mots techniques régionaux pouvant intéresser le technolexique à créer. Une Commission ayant déjà été nommée à cet effet, M. le Secrétaire est prié de la convoquer. Le Comité adjoint à cette Commission MM. V. Michel et R. Kœchlin.

Algine, produit pour apprêts. — M. le Président lit une lettre de la Société française « La Norgine », qui répond à la question de la boîte aux lettres concernant la demande sur le produit « Algine » employé en Angleterre. La lettre citée indique que l'Algine est une colle retirée du varech d'après un brevet appartenant à la dite Société, qui dénomme en France le produit extrait « Norgine » ; elle indique en outre sommairement l'emploi de ce produit pour l'encollage des fils de chaîne, l'apprêt des tissus, etc.

Une discussion générale suit la lecture de cette lettre, pendant laquelle M. le Président dit qu'il y a environ une quinzaine d'années qu'un produit en plaquette extrait du varech se trouve sous le nom d'Algine dans le commerce, et qu'à cette époque il a employé ce produit pour certains genres d'apprêt.

Petit vaporisage Mather-Platt avec entrée de la vapeur par le haut et évacuation par le bas. — M. René Kœchlin entretient le Comité des modifications récemment apportées par différents constructeurs au petit appareil Mather-Platt. Ces modifications consistent, comme indiqué plus haut, à faire entrer la vapeur par le haut et à l'évacuer par le bas, en outre de faire entrer et sortir la pièce par le bas, afin d'éviter dans l'appareil la présence d'air mélangé à la vapeur, qui dans certaines fabrications est l'origine de la plupart des difficultés. Notre collègue fait remarquer que cette modification, qui est un grand perfectionnement, a déjà été appliquée il y a deux ou trois ans par M. Jeanmaire qui doit, par conséquent, être considéré comme ayant été le premier à appliquer au petit Mather-Platt ce dispositif préconisé il y a quelque vingt ans par M. Albert Scheurer pour cuves à vaporiser ordinaires.

M. Justin-Mueller dit ensuite que le principe de l'entrée de la vapeur par le haut et l'évacuation par le bas n'est évidemment pas nouveau et que le dispositif Dehaître dont il est l'auteur n'avait pas autre chose en vue que l'application de ce principe au vaporisage à la continue des hyraldites, des enlevages hydrosulfite-formaldéhyde.

Sur la différence de solidité au frottement du rouge d'alizarine sur coton ordinaire et sur coton mercerisé. — M. Justin-Mueller soumet au Comité deux échantillons de rouge d'alizarine obtenus par le même procédé, l'un sur coton ordinaire et l'autre sur coton mercerisé, le premier dégorge un peu au frottement, tandis que le second, sur coton mercerisé, ne dégorge pas. Notre collègue attribue ce fait au pouvoir d'absorption plus prononcé du coton mercerisé, il rappelle l'étude sur la nature colloïdale des fibres textiles qu'il a eu l'honneur de soumettre au Comité il y a quelque temps et dit que cette observation est une contribution en faveur de la théorie émise dans la dite note. En effet, le coton prend par l'action de la soude caustique un état gélatineux et conserve même après lavage et neutralisation un état plus rapproché de l'état gélatineux que le coton non traité par de la soude caustique, il a par ce fait un pouvoir d'absorption plus prononcé pour certains corps, ce qui explique pourquoi le coton mercerisé absorbe mieux le rouge d'alizarine; que le rouge dégorge moins au frottement sur du coton mercerisé que sur du coton ordinaire.

Séance du 12 Août 1904

Métamorphose de l'acide anthracène disulfoné 1,5. — Pli cacheté n° 403 de MM. Poirrier, Rosenstiehl et Chapuis, ouvert à la dernière séance générale. — Les auteurs de ce pli rappellent que Liebermann en traitant l'anthracène par l'acide sulfurique a obtenu deux acides disulfonés dont l'un, l'acide 1,5, ne teint pas les mordants. Ils ont observé qu'en traitant cet acide, dissous au préalable avec de l'eau additionnée de 14 à 20 % d'acide sulfurique, pendant quatre heures à + 200° C. en vase clos, qu'on peut alors en obtenir, après oxydation et fusion avec les alcalis, une matière colorante teignant les mordants. M. Justin-Mueller est chargé de l'examen de ce pli.

Développement et fixation des couleurs diamine imprimées sur coton par un vaporisage humide. — Pli cacheté n°717 de M. Ed. Justin-Mueller, du 28 juin 1904, ouvert à la dernière séance générale. — Ce pli constitue un travail faisant suite à une note : *Sur la nature des fibres textiles,* du même auteur, parue dans notre Bulletin de Janvier-février dernier. Dans ce pli, l'auteur donne une application pratique de la théorie colloïdale émise dans la note citée. En partant de cette théorie, il a cherché à développer et fixer les couleurs diamine par impression sur coton, de façon à obtenir la même vivacité et la même fixité que celles obtenues avec ces mêmes colorants par teinture. Il y est parvenu en ajoutant de la glycérine aux couleurs d'impression, faites avec les dits colorants, et en vaporisant à l'état légèrement humide, de façon analogue au vaporisage humide des tissus de laine imprimés. Le Comité vote la lecture de ce travail en séance générale ainsi que l'impression au *Bulletin* suivie des remarques subséquentes de l'auteur et un tirage à part de 25 exemplaires.

Notes sur de nouvelles couleurs substantives. — Plis cachetés n°s 397 et 399 de MM. Léon Lefèvre et Poirrier. — M. Justin-Mueller rend compte de l'examen de ces plis et en demande l'impression au Bulletin suivie de son rapport. Adopté.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 755 NOVEMBRE Année 1904

QUELQUES POINTS DE VUE NOUVEAUX RELATIFS A LA THÉORIE DES COLLOIDES

Par M. **Eduard Jordis** (1).

Le sujet est déjà familier depuis les développements donnés à la question par quelques savants. M. Paal a eu l'occasion à plusieurs reprises de parler des solutions des métaux colloïdaux, tant au point de vue technique, qu'au point de vue scientifique, M. Gutbier a donné dans sa dissertation inaugurale une vue d'ensemble sur les opinions que l'on a formées au sujet des colloïdes, et M. Voit, dans sa lecture inaugurale sur les substances constituant la colle, a parlé de leur rôle dans l'alimentation. Si je me permets d'appeler encore une fois l'attention sur ce point, c'est parce que je crois avoir découvert une manière d'envisager la question, différente des opinions admises, mais qui, comme je m'y attends, facilitera l'étude des colloïdes et devra être fructueuse en ce qui concerne leur étude. Mes observations fondamentables, je les ai déjà faites en mai 1902, à la suite d'une communication de M. Paal, et d'une manière rapide ; j'ai mis en doute la validité des opinions qui dominaient alors. Sur ces entrefaites des observations personnelles et des études plus approfondies de la littérature inhérente à cette question sont venues appuyer de plus en plus sur mon incertitude. Les nombreuses publications qui ont vu le jour plus tard à ce sujet n'y ont rien changé. L'idée émise 1861 par Thomas Graham (2), et acceptée presque généralement depuis, que le colloïde est comme un monde particulier à constitution moléculaire spéciale que l'on peut opposer aux cristalloïdes, je ne la partage pas, pas plus que la notion chimique qui en résulte de pouvoir les séparer en deux domaines. Graham lui-même à ce sujet a émis une division entre les corps minéraux et les corps organisés qui n'est pas soutenable aujourd'hui ; cette division si nettement exprimée, il l'a refutée lui-même dans le même travail (3), sans le remarquer, lorsqu'il prend comme exemple l'albumine et dit : « Il n'y a pas de transformations brusques dans la nature et les divisions entre les différentes classes ne sont jamais absolues. » Cette remarque qui se trouve dans le mémoire si important cité plus haut, et trop peu lu à mon avis, avait pour moi une grande valeur, car moi-même je me sentais gêné par les doutes que m'occasionnait cette idée qu'il devait y avoir des substances qui, dans des circonstances analogues d'ordre chimique, se comportaient tout à fait différemment de toutes conceptions et toutes lois chimiques. En outre, ce qui me paraissait le plus digne de remarque c'était la conclusion du travail en question ; Graham mettait les phénomènes colloïdaux en comparaison avec les phénomènes dits catalytiques et disait : « Pour expliquer à l'avenir la propriété catalytique, nous devons faire tendre nos efforts vers l'étude de l'Osmose ». Ceci s'est produit cependant grâce à la chimie physique et, en fait, les développements auxquels j'arrivais étaient basés exclusivement sur la théorie des solutions aqueuses, telle qu'elle a été établie dans ces dix-sept dernières années. Je vais essayer de montrer que les processus chimiques, lors de la formation des solutions colloïdales, gels, etc., ne diffèrent pas des phénomènes chimiques ordinaires par leur nature, mais simplement par leur intensité et que les substances colloïdales, loin de former un monde distinct, se laissent placer sans effort à côté des autres solutions de telle sorte que les conclusions importantes relatives aux phénomènes qui peuvent se produire avec les colloïdes peuvent être reportées sur les solutions aqueuses des cristalloïdes.

(1) L'Exposition de ces idées a eu lieu le 23 février 1904, à l'Université d'Erlangen. — Toute la bibliographie concernant les colloïdes, a été faite entre temps par M. Arthur Müller d'une manière tout à fait remarquable, de sorte que je ne fais allusion ici qu'aux publications essentielles, renvoyant pour le reste à la bibliographie précédente (*Zeitschrift für anorganische Chemie*, XXXIX, **1904**, XX, 121-151.

(2) *Philosophicals Transactions*, CLI, **1861**, 183-224.

(3) *Loc. cit.*, 183, 223.

Tout d'abord j'ai à bien établir ce qu'il faut entendre par colloïde.

I. On emploie ce terme au sujet de substances liquides et solides ; les substances liquides s'appellent *hydrosols*. Elles se transforment sous certaines actions déterminées en substances solides qui, au début, se trouvent très voisines des dissolutions, puis prennent de plus en plus l'aspect de gélatines solides et s'appellent alors *gels*. Par perte d'eau ils se transforment enfin en masses ayant l'apparence d'une masse laquée ou vitreuse. Celles-ci peuvent, telles que l'opale, l'agate, etc., atteindre une grande dureté, de sorte que l'idée de peu de consistance n'est pas nécessairement (1) liée à celle de colloïde.

II. Par contre, les colloïdes ne sont jamais cristallisés, mais bien amorphes, ce qui est une propriété caractéristique. Ils sont en relation pourtant avec les cristalloïdes en ce sens qu'ils se produisent à leurs dépens dans des réactions, et qu'isolés ils se retransforment plus tard en cristalloïdes. Mais les cristalloïdes se produisent aussi dans beaucoup de cas, et visiblement à l'œil, en partant de précipités amorphes, gélatineux ou de petites gouttes, etc., qui cristallisent au bout d'un certain temps. Ainsi, d'après Graham (2), quand la glace se forme à 0°, elle est colloïdale.

III. C'est un fait caractéristique ultérieurement que les colloïdes dissous, donc les hydrosols, ne montrent aucune variation relative à la tension de la vapeur, comme cela se produit avec les corps solubles ; il en est de même en ce qui concerne les points de solidification et d'ébullition. Dans le cas où des quantités non négligeables de substance seraient véritablement dissoutes, alors que les lois sur les solutions resteraient en valeur, toutes les apparences seraient pour la manifestation d'un poids moléculaire très élevé. Ceci a été expliqué. Cette propriété se retrouve aussi dans des substances sans aucun doute cristalloïdes, comme les savons (3).

IV. Cette faible action osmotique tient au caractère de suspension des colloïdes, ce qui se manifeste quand on envoie un rayon lumineux au travers d'une solution colloïdale. Ce rayon est diffusé et polarisé, comme cela a lieu avec de fines particules. Mais cette propriété n'est pas unique et ne se remarque pas chez les seuls colloïdes. Car l'hémoglobine cristallisée la montre, mais d'un autre côté elle fait défaut à l'acide silicique (4) colloïdal *sol*. Toutes les solutions, au bout d'un certain temps, renferment des matières qui les troublent, même l'eau distillée, quand on n'a pas pris de précautions particulières.

V. Les colloïdes possèdent la propriété de ne pas traverser les membranes végétales et animales, de sorte que, par dialyse, l'on peut les séparer des sels qui, eux se diffusent dans l'eau à travers de semblables parois. D'ordinaire, on ne considère que des membranes telles que boyaux, vessie, papier parchemin, mais ceci est arbitraire ! Car les colloïdes aussi peuvent ne pas passer au travers de certaines membranes ; par exemple, le sucre ne traverse pas le ferrocyanure de cuivre, un sel de baryum le sulfate de baryte, le benzène l'eau. La dialyse, s'est donc accomplie aussi ici.

VI. Enfin les colloïdes prennent naissance dans des réactions desquelles on devrait attendre toute autre chose à proprement parler, ordinairement la production de précipités insolubles. On admet bien que les substances attendues se forment, mais sous une autre forme que la forme ordinaire, c'est-à-dire sous une modification allotropique. Aussi il n'y a pas ici de différence fondamentale, car plus d'un cristalloïde se produit de cette manière. On parle enfin de la formation de sels complexes dont les réactions usuelles font défaut.

Autrefois, et il y a encore peu de temps, on avait posé en principe une différence entre les colloïdes naturels et artificiels. Une pareille différence n'existe pas et, en fait, ne peut pas être établie. Oui, je vais assez loin pour soutenir que les colloïdes organisés et vivants sont analogues aux autres colloïdes, naturellement un certain nombre de nouveaux facteurs, relatifs aux propriétés individuelles qui accompagnent la qualité de colloïde, doivent intervenir dans la discussion des réactions. Toute la différence que l'on peut relever dans ces divers colloïdes repose essentiellement sur les notions que l'on possède sur eux. Quand il s'agit de colloïdes artificiels, on connaît les matières et les réactions dont ils sont issus, alors on peut se faire une représentation de la nature du produit, quoique sa constitution propre nous reste inconnue. Dans les colloïdes naturels on n'a de notions, ni sur leur constitution, ni sur leur formation. Leur manière de se comporter est seulement plus ou moins bien connue ; elles sont pourtant très importantes pour leur étude. Avec les colloïdes vivants on n'est pas d'accord sur leur nature, il n'y a que peu de points qui ne soient pas combattus. Chaque progrès dans un de ces domaines sera fécond pour les autres.

Ce qui convient le mieux pour l'étude sera tout d'abord de s'occuper des colloïdes artificiels. Ceux-ci sont obtenus des solutions de cristalloïdes d'après des réactions en apparence tout à fait simples. On peut faire six groupes, ou plus aussi, pour lesquels je vais poser quelques équations chimiques systématiques (nous désignerons le métal par Me, l'acide par X).

I. Formation d'hydroxydes ou d'acides :

$$\mathrm{MeX + NaOH = MeOH + NaX} \text{ (précipitation par un alcali)}$$
$$\mathrm{MeX + HOH = MeOH + HX} \text{ (hydrolyse)}$$
$$\mathrm{NaOR + HX = HOR + NaX} \text{ (précipitation d'acides).}$$

II. Formation de sulfures :

$$\mathrm{MeX^2 + H^2S = MeS + 2\,HX} \text{ (précipitation par l'acide sulfhydrique)}$$
$$\mathrm{MeO + H^2S = MeS + H^2O} \text{ (sulfuration)}$$

(1) Graham. — *Loc. cit.*
(2) *Loc. cit.*, 222.
(3) Krafft. — *Ber. deutsch. Ges.*, XXXII, **1899**, 1584-1596.
(4) Picton et Lindner. — *Journ. Chem. Soc.*, LXVI, **1892**, 154.

III. Formation de chlorures :

$$\text{Me : Hydrosol} + \text{Halogène} = \text{Me Colloïdal : Halogène.}$$

IV. Formation de corps complexes de nature inexpliquée :

Bleu de Prusse, saccharates, tartrates, pourpre d'or, etc.

V. Réduction de sels des métaux lourds :

$$MeX^2 + 2\,NaOH + R\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = Me + 2\,NaX + R\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + H^2O$$

$$MeX^2 + SnCl^2 = Me + SnCl^4$$

VI. Métaux divisés sous l'eau.

Dans tous les cas que nous avons résumés, il devrait se produire dans le sens des équations un précipité difficilement soluble ; au lieu de cela, on obtient une solution transparente et en partie stable ou un gel.

Ce phénomène peut maintenant être envisagé manifestement sous deux points de vue. Car, ou bien les équations supposées sont justes et alors les corps produits ont des propriétés tout à fait hétéroclites et dignes de remarques (le fait a été remarqué jusqu'ici seulement et uniquement, c'est l'étude d'après la manière de se comporter des colloïdes), ou bien les équations précédentes sont fausses et alors, ni les substances ne réagissent, ni les corps attendus ne prennent naissance. Cette possibilité ne semble pas jusqu'ici avoir été examinée.

Maintenant la justesse des équations a-t elle été vérifiée en fait ? Je combats cela énergiquement et je pose de suite les questions : comment et où se produisent les colloïdes ? Votre réponse amène la question suivante : que sont les colloïdes ? et alors, si on sait cela, ce n'est plus cette troisième question qui résonne à notre oreille : « Comment se comportent les colloïdes ? mais bien celle-ci : comment doivent donc se comporter les colloïdes ?

Tous les colloïdes artificiels se produisent en solution aqueuse maintenant. Il s'en suit donc qu'il y a lieu de rechercher de suite si la théorie des solutions n'apporte pas ici d'explications. Graham (1) dit : « Les phénomènes de la dissolution d'un sel ou d'un cristalloïde se manifestent vraisemblablement tous dans la solution d'un colloïde, mais très affaiblis suivant leur degré. » Malheureusement, Graham ne connaissait pas encore la nature d'une solution aqueuse. Aujourd'hui, au contraire, les théories qui les concernent sont établies. Je vais rapidement mettre en évidence les points que j'ai pris comme base de mes considérations ; comme exemple, je prendrai une simple solution de chlorure de potassium et une de sulfate de cuivre.

Nous avons maintenant à nous demander : qu'est ce que de l'eau ? Cela ne se déduit point de la simple formule H^2O (2), c'est plutôt un polymère au moins $(H^2O)^2$, ou peut-être $(H^2O)^4$ qu'il faut écrire. Cela découle aussi du système périodique, car l'oxygène a sa place devant le soufre et H^2S est un gaz bouillant à — 70°, H^2O, devrait bouillir encore plus bas dans le cas où la formule simple lui conviendrait. Une petite partie de l'eau est simplement à l'état moléculaire, tel que H^2O, et cette fraction est à un faible degré dissociée en ions $H + OH'$, 1 gramme d'ions dans 10^7 litres, les ions O'' existent aussi à un moindre degré encore, $OH' = O'' + H$. De telle sorte que l'eau pure renferme au moins cinq composants $(H^2O)^2$, H^2O, OH', H, O''. L'eau doit maintenant être observée dans des vaisseaux qui sont formés surtout de silicates. L'eau les détruit, aussi renferme-t-elle tous les constituants de la surface du vase. En volatilisant 100 à 200 litres d'eau distillée, dans un ballon de verre, il se forme des esquilles, qui nagent dans le liquide et brillent dans un rayon de soleil. Une semblable eau renferme donc des alcalis, des terres alcalines et de l'acide silicique. Ensuite elle se trouve en contact avec l'air, elle renferme donc de l'oxygène et du gaz carbonique. Dans des vases ouverts la poussière peut arriver, à cette dernière, adhèrent des sels, des matières organiques, des graisses et produits analogues. L'idée de la pureté en général que l'on se fait de l'eau distillée est donc bien relative, en effet. Kohlrausch seul a eu en main de l'eau pure, si quelqu'un a eu de l'eau pure en main, et elle pouvait contenir encore du platine.

Vient-on à introduire dans l'eau des sels comme KCl ou $CuSO^4$, il y a dissolution avec décomposition, c'est-à-dire dissociation. Le chlorure de potassium et sulfate de cuivre donnent lieu à :

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl' \; ; \qquad CuSO^4 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + SO^{4''}.$$

En solutions concentrées, il se forme avec le chlorure de potassium, en moindre degré, avec d'autres substances comme les chlorures HgCl, $CdCl^2$ des polymérisations et des combinaisons complexes, qui augmentent le nombre des composants. Avec le sulfate $CuSO^4$ deux réactions ultérieures ont lieu. Avec l'eau, il se produit :

$$Cu^{\cdot\cdot} + HOH = OH{\cdot}Cu + H^{\cdot}$$

$$SO^{4''} + HOH \rightleftarrows HSO^4 + OH' \quad \text{ou} \quad SO^{4''} + H^{\cdot} = SO^4H',$$

c'est-à-dire que les ions subissent l'hydrolyse. Mais la formation des ions devient complète avec une dilution sans fin et il y a un processus réversible qui conduit à un état d'équilibre, aussi dans chaque solution, où il y a des ions en mouvement, les substances non dissociées doivent-elles être dans l'état ou les ions sont en état d'équilibre.

---

(1) *Loc cit.*
(2) OSTWALD. — *Lehrb. der allg. Chem.*, IIe édition, I, 543.

La quantité des substances ainsi formées est limitée d'un côté par leur degré de dissociation, c'est-à-dire de dilution actuelle, d'un autre côté par d'autres constituants de la solution qui peuvent restreindre leur formation jusqu'à une certaine quantité. Mais alors la tendance à la formation de ces substances subsiste et se trouve satisfaite aussitôt que les ions dont nous avons parlé sont en présence. Les réactions peuvent donc par cela même être très essentiellement modifiées dans leur cours, comme je le montrerai plus tard.

Dans l'exemple choisi, il y a maintenant des ions $Cu^{\cdot\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $SO^{4''}$, $HSO^{4'}$, H' et OH' ; il se produira encore :

$$HSO^{4'} + H^{\cdot} \rightleftarrows H^2SO^4$$

$$OH.\ Cu^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Cu(OH)^2$$

Ce dernier peut se dissocier de deux manières :

a) $$Cu(OH)^2 \rightleftarrows HO{\cdot}Cu^{\cdot\cdot} + OH' \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$$

ou

b) $$Cu(OH)^2 \rightleftarrows HO{\cdot}\ CuO' + H^{\cdot} \rightleftarrows CuO^{2''} + 2\,H^{\cdot}$$

de telle sorte que ces ions peuvent se produire. Avec le sulfate de cuivre on n'en a pas fait encore la preuve expérimentale directe, mais on sait que l'oxyde de cuivre se dissout dans les alcalis en formant un cuprate. Avec d'autres substances amphotères cette double réaction est bien connue [1]. Toute solution de sulfate de cuivre contient plus tard des ions cupriques, et les produits qui en sont issus : $Cu^{\cdot}$, CuOH, CuO'.

D'après des recherches plus récentes, des substances dissoutes forment avec le dissolvant des combinaisons de genres multiples ; ainsi sont les hydrates sur lesquels on ne peut rien dire de bien précis.

Une solution de sulfate de cuivre, faite dans un vase de verre et conservée à l'air, renferme au moins trente choses différentes.

On pourrait m'objecter que l'on désigne une solution comme homogène, alors que ce n'est qu'un mélange. L'expression homogène ne se rapporte pas à la composition chimique, mais bien à l'état physique et veut dire que, à l'intérieur de la solution, il ne s'est pas formé de surfaces de séparation, comme entre l'éther et l'eau, mais que toute la phase fluide ne possède qu'une seule surface.

Dans une portion de cette phase, choisie suffisamment petite, toutes les particules composantes du mélange seraient à côté l'une de l'autre naturellement, donnant lieu chimiquement à une image hétérogène.

Presque la moitié des composants d'une pareille solution n'est présente qu'en très petite quantité ; aussi est-on tenté de lui contester toute influence. Et d'ordinaire ceci n'est pas inexact, quand il s'agit simplement de réactions en cours de s'accomplir. Mais lorsque l'on prend des dispositions appropriées, ces traces deviennent remarquables et atteignent de grandes influences. Le chlorure d'argent appartient aux corps insolubles et sert en analyse à la précipitation de l'argent ou du chlore. Vient-on à jeter dans l'eau du chlorure d'argent on ne voit aucune action, il reste en apparence indissous. En volatilisant de plus grandes quantités de dissolution, il reste alors un résidu de chlorure d'argent, qui avait donc été dissous. Avec des mesures de conductibilité de l'eau en présence de chlorure d'argent ou mieux avec des déterminations de forces électromotrices dans une pile de concentration appropriée, on obtient directement la quantité d'ions Ag' dissous, quantité qui est encore plus petite que celle du chlorure d'argent ; elle est de 1,2 molécule dans 1 000 000 litres ou 10^6 l. d'eau. En portant le chlorure d'argent, non plus dans l'eau pure, mais dans une solution de chlorure de potassium à 1/10 KCl, dans 10^{10} l. d'eau il ne se dissout seulement que 1,393 mol. de chlorure d'argent. Le cyanure d'argent à la dose de 0,1 mol. est soluble dans 0,1 mol. de cyanure de potassium. Malgré ces quantités le nombre des ions $Ag^{\cdot}$ est si faible que dans 10^{18} l. d'eau il y a 1 molécule d'$Ag^{\cdot}$. Les actions d'un ion ne sont donc pas liées à cela que leur présence soit abondante ou à l'état de trace, mais les circonstances sont décisives en ce qui concerne leur manifestation. Comme conséquence aussi tous les ions possibles généralement dans une solution sont à considérer comme des choses qui peuvent manifester leur action spécifique sous certaines circonstances favorables.

Presque toutes les réactions dans l'eau, que l'on exprime dans les équations usuelles, sont maintenant des réactions entre ions, par exemple, la réaction :

$$CuSO^4 + BaCl^2 = BaSO^4 + CuCl^2.$$

Considérée étroitement, cette équation est fausse ! En effet les substances réagissantes ne sont pas du tout celles représentées dans les symboles $CuSO^4$ et $BaCl^2$. Tant qu'elles ne sont pas dissociées, elles ne prennent pas partie à ce processus chimique. La réaction s'effectue seulement entre les ions $Cu^{\cdot\cdot} + SO^{4''} + Ba^{\cdot\cdot} + Ba^{\cdot\cdot}\ 2\ Cl'$. Mais maintenant dans chaque solution il n'y a que le quart d'une centaine d'ions de libres, ce n'est donc qu'une partie d'entre eux qui entre en réaction. Malgré cela la réaction marche jusqu'à sa fin comme si elle s'effectuait d'après l'équation que nous avons qualifiée de fausse. Cette contradiction apparente s'explique néanmoins parce que tous les composants obéissent à des conditions d'équilibre. Leurs quantités ne sont pas quelconques, mais bien régies par la température et la concentration. Enlevons maintenant des ions $Ba^{\cdot\cdot}$ par formation de $BaSO^4$ qui

(1) P. Walden. — *Ber. deutsch. chem. Ges.*, XXXIV, **1901**, 4185-4202 ; Bredig. — *Zeits. Elecktro*, VI, **1899**, 33.
(2) W. Biltz. — *Zeist. phys. Chem.*, XL, **1902**, 185-221 ; Graham. — *Phil. Trans.*, CLI, **1861**, 373-386.
(3) W. B. Hardy. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXIV, **1900**, 388.

se précipite, il s'en formera et s'en reformera aux dépens des autres portions de la masse contenant SO^{4} ou Ba ($Ba^{\cdot\cdot}$ et $SO^{4''}$) jusqu'à ce que l'accumulation de ces matières soit épuisée ; pratiquement donc la réaction s'effectue complètement. En fait, il y a dans la solution autant de $BaSO^4 + Ba^{\cdot\cdot} + SO^{4''}$ que la solubilité du sulfate $BaSO^4$ le permet. Considérée d'une manière serrée la partie écrite à la droite de l'équation est donc fausse aussi. En effet, $BaSO^4$ existe sous différents états, précipité et dissous et $CuCl^2$ de son côté est dissocié en toute une série de matières. Beaucoup de ces produits de dissociation sont identiques avec ceux que l'on rencontre dans celle de $CuSO^4$, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas pris part à la réaction, d'autres comme $CuCl^2$, CuCl, $ClCu^{\cdot}$, HCl se sont formés nouvellement.

Dans les équations dont le sens a trait à l'expression la plus courte et la plus commode des faits, beaucoup d'hypothèses tacites se trouvent contenues sur lesquelles on n'est pas fixé. Le nombre des possibilités, et par suite des suppositions, s'élève d'une manière notable dès que l'on n'a plus à faire avec des sels aussi simples que $CuSO^4$. Le fait, que malgré cela on se soit accordé au moyen de réactions aussi simples repose, comme il a été dit, sur cette circonstance que tous les composants sont reliés par des conditions d'équilibre et que les ions réagissant se reforment sans reliquat aux dépens des autres constituants. Aussi se sert-on de ces équations en général pour éviter de recourir à des images représentatives de la dissociation trop compliquées, toutes les réactions sont effectuées dans un cas donné dans une seule direction. Mais on doit se convaincre de ce fait que des hypothèses sont renfermées implicitement dans chaque équation. Car aussitôt que la condition, que la sorte d'ion qui réagit doit se reformer, n'est plus remplie, l'équation perd sa valeur ; de même quand ce n'est plus une sorte mais plusieurs espèces d'ions qui entrent en réaction simultanément. Comme réactions accessoires on sait beaucoup de choses sur lesquelles on n'est pas toujours d'accord. L'équation de même n'a plus de valeur quand, par suite de la marche de la dissociation, la substance cristallisée dissoute a été suffisamment modifiée pour ne plus avoir les propriétés qui correspondent, pour le cristal, à sa formule chimique. Enfin toutes ces considérations concernent la partie droite de l'équation. Les corps réagissant peuvent bien être formulés exactement, mais la réaction peut s'accomplir de telle sorte que ce ne soit pas la substance supposée qui prend naissance, mais bien une autre. C'est toujours le cas lorsque les réactifs ont d'autres propriétés que celles que l'on a supposées. Dans tous ces cas le produit de la réaction peut ne montrer dans aucune circonstance les propriétés que l'on avait attendues.

En résumant, je redirai :

1) Toute solution aqueuse est un mélange très compliqué de substances nombreuses.

2) L'accomplissement de la réaction n'est pas liée à la quantité absolue d'un ion, mais seulement à sa présence.

3) Toute équation chimique contient de nombreuses hypothèses, principalement celle que tous les constituants entrant dans la réaction sont liés par des conditions d'équilibre.

Ce dernier point surtout est très important car il suffit qu'une réaction non réversible s'applique à un des composants d'une solution pour renverser une équation supposée.

Ce cas a lieu lors de l'hydrolyse des sels des métaux lourds. Avec les sels d'antimoine, de bismuth et d'autres métaux l'hydrolyse conduit à un état d'équilibre, de telle sorte que l'acide libre n'est pas neutralisé ni l'antimoine, etc., l'hydroxyde ne peut être dissous, ce qui n'a pas lieu avec une solution de chlorure $FeCl^3$. Dans ce dernier exemple de l'hydrate Fe $(OH)^3$ se dissout jusqu'à former 18 molécules ; l'acide se laisse neutraliser, on peut même aller plus loin sans amener la précipitation d'hydroxyde. Il s'agit donc ici d'une réaction irréversible qui ne peut être aperçue dans une équation.

Maintenant en examinant les colloïdes sous ce point de vue il se dégage que la plupart d'entre eux sont formés par des éléments polyvalents, quelques-uns seulement par des corps monovalents. L'argent, le mercure sont les seuls colloïdes monovalents à ma connaissance.

Les corps polyvalents donnent naissance particulièrement à de nombreux produits de dissociation, aussi les hypothèses relatives aux équations chimiques sont-elles en grand nombre. Ces solutions en outre dans lesquelles, ou dans la réunion desquelles, les colloïdes prennent naissance, ne contiennent jamais qu'un seul sel dissous, mais une des solutions au moins renferme deux ou plusieurs substances. Celles-ci peuvent être apportées comme on le sait, soit par la neutralisation d'une solution métallique par un alcali, la dissolution de MeOH dans un agent MeX (l'action du cyanure de potassium ou des acides) ou bien encore se produire lors de l'hydrolyse profonde de sels de l'aluminium, du fer, d'étain, de borates, de silicates, etc. Dans la plupart de ces cas, il est encore complètement impossible, par suite de l'état de nos connaissances d'indiquer sous quel état et avec quelle constitution les composants seuls, qui contribuent particulièrement à la constitution du colloïde, peuvent être présents. Je n'hésite pas non plus à déclarer que les équations écrites par moi de la manière usuelle sont insuffisantes. Personne ne peut justifier les hypothèses que cette manière de formuler nécessite, mais dans la plupart des cas on ne peut pas encore écrire d'équation juste car les recherches nécessaires à ce sujet nous font défaut. Il est loisible de dire à ce sujet que les substances entrant en réaction sont de toute autre sorte et par suite que les produits de la réaction se présentent comme colloïdes.

Comme l'argent est le seul métal sûrement monovalent et de caractère basique prononcé qui forme un colloïde, on doit conclure en revenant sur ses pas, que l'argent est amphotère à un degré peu élevé et que ses solutions sont hydrolysées quoi qu'elles puissent montrer une réaction neutre. Les expériences faites avec le voltamètre à argent (1) parlent en faveur de ceci, on a remarqué à l'anode la présence d'un acide renfermant de l'argent. Celui-ci pourrait provenir d'un constituant hydrolysé qui semblerait de l'hydroxyde d'argent ; en effet les parties ionisées suivant le schéma.

$$MeOH \rightleftarrows MeO' + H^{\cdot}$$

doivent aller à l'anode où elles ont la possibilité d'entrer dans des complexes oxygénés.

(1) Richards, Collins et Heimrod. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXII, 1900, 321-347.

Dans l'équation écrite ci-dessus on a supposé comme d'ordinaire que dans la réaction certaines substances déterminées se produisent à l'état pur, mais sous forme de colloïde comme *sol* ou comme *gel*. Ces colloïdes se montrent d'abord sous forme soluble comme *hydrosols* et passent sous la forme coagulée de l'hydrogel par coagulation partie spontanée, partie par chauffage ou par addition de solutions salurées. Leur remarquable manière de se comporter a été attribuée aisément à une modification allotropique. Cette manière de penser est extraordinaire chez des chercheurs qui ont eu en main des colloïdes en assez grand nombre. En effet, les faits enseignent tout autre chose. Lorsque mon élève le Dr Kanter ([3]) voulût d'après Graham produire de la silice colloïdale, il vit que l'hydrosol se gélatinisait sur le dialyseur en poussant la purification et que l'on ne pouvait obtenir aucune substance pure, mais plutôt que les traces de matières considérées comme des impuretés étaient essentielles pour l'état d'hydrosol. J'ai eu moi-même l'occasion de faire des expériences et de trouver qu'un hydrosol d'acide silicique, plus il est pur plus il a de tendance à se précipiter et moins on peut le concentrer. J'ai parcouru la littérature de la question et n'ait pas trouvé un cas dans lequel une matière pure (hydroxyde, oxyde, sulfure, métal, acide) colloïdale ait été dissoute comme hydrosol. Toutes ces matières renferment des substances étrangères dont la présence est indispensable, par exemple, des alcalis, du chlore, des combinaisons organiques, de l'hydrogène sulfuré ([4]). Vient-on à enlever ces substances par dialyse ou par tout autre moyen, l'hydrosol passe à l'état d'hydrogel. La teneur en impuretés qui y entrent est connue ; Graham ([5]) particulièrement donne ce qui suit :

(p. 205). Une addition d'acide chlorhydrique ou d'alcali élève la résistance du gel d'acide salitique.

(p. 206). De la colle de poisson ayant 0,4 °/$_0$ de cendre, dissoute dans l'acide chlorhydrique et dialysée reste dans la masse, comme les électrolytes, mais exempte de cendres c'est un gel.

(p. 207). Le sol d'alumine se gélatinise abondamment sur le dialyseur d'autant plus que l'acide chlorhydrique est plus complètement éliminé. Préparé par l'acétate, il se gélatinise alors qu'il renferme encore 3,4 °/$_0$ d'acide acétique (1 : 28,2, équivalents). Il bleuit le papier de tournesol. Préparé autrement, il contenait (p. 208) 2,8 °/$_0$ d'acide (1 : 33 équivalents) et était neutre au tournesol.

Le sol d'hydroxyde de fer (p. 209) contenait encore 1,5 °/$_0$ HCl (1 : 30,3 équivalents), provenant de l'acétate 5 °/$_0$ d'acide acétique ; une autre préparation (p. 210) se coagulait d'autant mieux que l'acide acétique était plus fortement éliminé.

Le gel de ferrocyanure de cuivre (p. 210) renferme de la potasse. En le dissolvant dans l'oxalate d'ammoniaque et dialysant il reste de l'oxalate d'ammonium dans le dialysat.

(p. 211). Du gel de bleu de Prusse dissous dans l'acide oxalique renferme après 12 jours de dialyse encore 51 °/$_0$ d'acide oxalique.

Du gel de saccharate de cuivre renferme après un bon lavage encore 0,5 partie de sucre ; le sol en contient 2 parties.

(p. 212). Le gel de saccharate de fer contient 78 parties Fe^2O^3 et 22 parties de sucre.

Le sol d'oxyde de chrome se gélatinise quand il contient encore 1,5 HCl (1 : 31,3 équivalents), tandis qu'il se maintient à la teneur de 4,3 °/$_0$ HCl (1 : 10,6 équivalents.)

(p. 213) L'oxyde d'étain est un gel après perte du chlore ; le sol métastannique contient une faible quantité d'acide chlorhydrique et se gélatinise dans le dialyseur.

L'acide titanique est gélatinisé dans le dialyseur.

(p. 214). Le caoutchouc retient les cristalloïdes dans le dialyseur. En ajoutant à une solution de caoutchouc à 20 °/$_0$ 4 à 5 °/$_0$ d'acide chlorhydrique, il reste dans le dialyseur un sol exempt de cendres et de chlore, un acide qui nécessite pour sa neutralisation 2,85 °/$_0$ molécule de CO^3K^2, correspondant aux composants des cendres. Séché à 100° cet acide est devenu insoluble dans l'eau, il se gonfle seulement (p. 215), ajoutait-on de la chaux ou un alcali, il redevenait soluble. Avec la gélatine cet acide du caoutchouc forme un gel fondant à 25 °/$_0$; le caoutchouc brut ne se comporte pas de même.

Le caramel purifié (p. 215) est un gel qui est rendu soluble dans l'eau par l'action des alcalis et qui (p. 216) est neutralisé par 9 °/$_0$ d'alcali ; l'enlèvement de l'alcali amène la formation d'un sol acide, c'est-à-dire d'un sel d'hydrogène.

L'albumine (p. 217) dialysée avec un acide est exempte de cendres et acide.

E. Grimaux ([6]) a fait aussi des observations relatives à ce sujet :

L'acide amidobenzoïque colloïdal est soluble dans les alcalis, il n'est pas modifié par le chauffage, mais il est précipité par les acides. Avec $\frac{1}{20}$ de son volume d'eau de chaux et d'autres substances, il n'y a pas d'action à froid, la solution se coagule à chaud. Le gaz carbonique ne précipite rien, mais il agit en présence de quantités d'électrolytes qui étaient en eux-mêmes sans action, quand on chauffe.

De même l'urée pyrotartrique donne avec les alcalis un hydrosol, de même avec l'ammoniaque ; dans le vide la solution ammoniacale se gélatinise. L'anhydride carbonique fait se coaguler le sol qu'un courant d'air ramène à l'état liquide.

Le sol d'hydroxyde ferrique est protégé par la glycérine de la coagulation par la chaleur, indépendemment de la concentration de la glycérine ; celle-ci est diminuée par la dialyse, aussi le sol devient-il tout d'abord coagulable par la chaleur, enfin, il se gélatinise spontanément dans le dialyseur. Un

(1) *Zeits. anorg. Chem.*, XXXV, **1903**, 16-22.
(2) Chassevant. — *C. R.*, **1904**, I, 500.
(3) *Zeits. f. Elektro. Chem.*, VIII, **1902**, 678-684.
(4) Lindner et Picton. — *Journ. of. Soc.*, LXI, **1892**, 114-136 ; Picton. — *Ibid.*, 137-147 ; Picton et Lindner. — *Ibid.*, 148-172.
(5) *Phil. Trans.*, CLI, **1861**, 183-224.
(6) *C. R.*, CVIII, **1884**, 231-234, 1434-1437, 1485-1488, 1540-1542.

court traitement par le gaz carbonique le rend coagulable également par la chaleur ; un traitement prolongé donne aussi à froid un gel qui redevient fluide soitpar l'action d'un courant d'air, soit dans le vide ou sur la potasse. L'alcali est de constitution à côté de la glycérine ; en le remplaçant par une solution d'ammoniaque, le sol se gélatinise par évaporation, de même quand on remplace les alcalis par un carbonate alcalin. Les réactions du fer se manifeste après l'addition d'acides minéraux, donc il n'y a pas d'ions de fer présents.

De nombreuses propriétés analogues ont été mises en évidence.

Le tartrate ferrico-potassique se gélatinise à l'air par l'action du gaz carbonique. Les chlorures alcalins précipitent à froid ; à la chaleur le gel se redissout. L'acide chlorhydrique le coagule, malgré qu'il ait encore une réaction alcaline.

Le sol d'arséniate de fer se gélatinise quand on le chauffe, il redevient sol par refroidissement. Par la dialyse il se forme un gel par perte d'électrolyte, de même avec le borax, le phosphate de sodium, le sol de silice.

D'après E. Paterno et E. Maccuchelli (1) le sol de fluorure de calcium se produit en faisant agir un excès de chlorure de calcium sur le fluorure de sodium.

Wilh. Biltz (2) a annoncé que les hydroxydes colloïdaux obtenus aux dépens des azotates renferment continuellement des azotates. La quantité de ces derniers n'a pas été déterminée quantitativement (3).

Ces exemples peuvent suffire à montrer que les conditions sont moins que simples et faciles à interpréter. Ici tout d'abord des expériences extraordinairement précises et comparables doivent préparer la base, elles peuvent s'accroître sur une représentation théorique détaillée. Avant tout on ne peut que faire abstraction des grands points de vue généraux.

Les hydrosols ne sont pas des substances pures, mais sont formés au moins d'une, mais surtout de plusieurs composants basiques et acides. *Par la dialyse ce complexe est dégagé uniquement de l'électrolyte encore présent dans la solution, par conséquent, celui-ci était déjà formé complètement dans la liqueur.* De cela il se déduit que dans chaque solution qui peut donner le colloïde, par exemple, le chlorure d'or, le chlorure ferrique, l'acétate d'alumine, le verre soluble, le colloïde est déjà formé et que les manipulations qui conduisent à son isolement contribuent seulement à modifier le degré, mais non la forme dans cette portion.

Et la conclusion de ceci est que dans chaque électrolyte on a à supposer de semblables contingents, et que l'on doit établir d'abord tout particulièrement quelles solutions en sont exemptes. Aussi loin que l'on peut émettre une opinion il semble que ce ne soit que des chlorures alcalins, les azotates et éventuellement des sulfates.

En opposition au point de vue dominant je considère donc les colloïdes, principalement les hydrosols, non comme des substances pures, mais comme les analogues de combinaisons chimiques (4), en solution aqueuse étendue. Je les nomme, pour établir une différence, *combinaisons colloïdales*. Ils se forment comme produits normaux de la dissociation et de l'hydrolyse des cristalloïdes en solution aqueuse par réaction chimique proportionnellement.

Deux exemples, la formation de l'acide silicique et de l'hydrosol de l'hydroxyde ferrique, permettent d'éclaircir les idées à ce sujet.

Le sol de silice se produit dans les solutions étendues de silicate de sodium par l'addition soudaine d'un excès d'acide sulfurique étendu. Le silicate de sodium, aussi bien Na^2SiO^3 que $NaHSiO^3$, est dissocié en solution aqueuse et hydrolysé de telle sorte que la moitié environ du sodium (5) est libre, à l'état de soude, il donne donc $NaOH + Na' + OH'$. Naturellement la quantité correspondante de silice doit être libre, supposée à l'état de H^2SiO^3. Par contre il doit y avoir dans la solution des ions SiO^3 et $HSiO^3$ en solution. Ces ions sont en équilibre avec les acides formés dans l'hydrolyse, donc

$$H^2SiO^3 \rightleftarrows H\cdot + HSiO^{3\prime} \rightleftarrows 2\,H' + SiO^{3\prime\prime}.$$

En essayant d'obtenir par dialyse d'une solution de $NaHSiO^3$ à 12 % de l'acide silicique, ce dernier, comme Graham le trouva (6), passa presque entièrement à travers la membrane. Il n'y avait donc ici aucune partie notable colloïdale. La raison s'en trouve seulement dans la présence de grandes quantités de soude. En effet avec des quantités beaucoup moindre de grandes quantités de gel de silice sont fluidifiées de même que les solutions de silicates alcalins peuvent enlever encore de grandes quantités de gel et de silice.

En diminuant maintenant la quantité de sodium au-dessous du rapport de $NaHSiO^3$ on obtient des solutions qui ont encore une réaction alcaline, donc qui sont hydrolysées à nouveau. Avec 15 molécules de SiO^2 pour 1 molécule de NaOH on a des solutions neutres. Ici donc l'hydrolyse cessant, on aurait encore dissociation comme avec le chlorure NaCl. On obtient ces solutions facilement en neutralisant juste des solutions de sols et de silice fortement concentrées c'est-à-dire faiblement alcalines. De pareilles solutions sont maintenant de vrais colloïdes qui ne traversent plus la membrane et de $NaHSiO^3$ à Na^2O 15 SiO^2 il doit y avoir une continuelle ou, ce qui est invraisemblable, soudaine transformation par laquelle l'exosmose de l'acide cesse. Des expériences sur cela manquent totalement. Mais à un bout il y a la vraie solution, à l'autre l'acide silicique pur et entre les deux les états, avec quan-

(1) *C. R.*, **1904**, I, 428-496.
(2) *C. R.*, **1903**, I, 313 ; *Ber.*, XXXV, **1903**, 4431-4438.
(3) *C. R.*, **1904**, I, 1477.
(4) Duclaux. — *C. R.*, **1904**, I, 491 ; Graham. — *Loc. cit.*, 220 a vu dans les colloïdes plus purs une modification physique de la matière.
(5) Hantzsch. — *Zeits. anorg. Chem.*, XXX, **1892**, 296.
(6) *Loc cit.*, 205.

tités d'alcalis croissantes, dont deux sont particuliers, principalement celui où la solution est neutre et celui où le *sol* passe à l'état de *gel*. Cette transformation a lieu principalement quand on enlève de l'alcali à la combinaison colloïdale neutre, pour un point déterminé en relation avec les circonstances extérieures, après que tout d'abord la solution ait commencé à avoir une réaction acide. Chaque sol de silice obtenu par Graham avait une réaction acide sur le tournesol. En ajoutant un excès d'acide, on a à nouveau un sol qui arrive à se coaguler par un enlèvement soigné de l'acide.

En opérant de manière à ce que les produits de neutralisation, tels que le chlorure de sodium, restent dans la solution, le phénomène reste en général le même. Les points de transformation, se déplacent un peu, parce que le sel marin provoque la coagulation, ce qui conduit au *gel* trop tôt. Aussi il se précipite du verre soluble ordinaire, par trop étendu, un gel lorsqu'on le neutralise juste avec de l'acide chlorhydrique. Mais ajoute-t-on une quantité déterminée d'acide chlorhydrique plus faible ou plus grande que la quantité d'alcali équivalente, on a l'hydrosol dans lequel l'acide silicique ne passe plus à travers la membrane. Chaque rapprochement du point neutre, qui correspond à la quantité équivalente d'acide, conduit d'autant plus rapidement à la coagulation.

L'équation suivante :

$$Na^2SiO^3 + 2\,HCl = H^2SiO^3 + 2\,NaCl$$

ne correspond pas par suite à la marche des réactions. En effet jusqu'à 1 Na : 15 SiO^2 voici ce qui a lieu

1. $$SiO^{2''} + 2\,H^2O = H^2SiO^3 + 2\,OH',$$

c'est l'hydrolyse,

2. $$OH' + H^{\cdot} = H^2O,$$

c'est la neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique et la réaction conduisant, à proprement parler, à sa formation serait la suivante (¹) :

$$Na^2O(SiO^2)^{30} + 2\,HCl = H^2O(SiO^2)^{30} + 2\,NaCl,$$

où l'on ne possède avant tout aucune représentation de l'état de la partie silicate.

L'hydrosol, qui se produit par l'addition d'acide en excès, est comme $Na^2O(SiO^2)^{30}$ une sorte de chlorure, donc, un dérivé de l'hydroxyde $Si(OH)^4$ et qui peut être considéré comme un $[Si(OH)^4]^n$ modifié en $Si(OH)^3Cl$. Il y a un rapport d'environ 1 Cl : 30 SiO^2. Un corps de ce genre se produirait, quand on dissout $SiCl^4$ dans l'eau, qui le détruirait en acide chlorhydrique et en un dérivé chloré de l'acide silicique. Si OH)^4 peut être une très faible base, qui pourra rester en équilibre pondéral avec une très faible concentration de Cl'. Aussi ce *sol* acide est donc compréhensible par le moyen de la théorie des solutions.

L'hydrosol de l'hydroxyde ferrique se produit de même dans les solutions de chlorure ferrique. Celles-ci ont toujours une réaction acide, elles contiennent donc de l'acide chlorhydrique libre et peuvent dissoudre jusqu'à 18 équivalents de $Fe(OH)^3$. On peut éliminer l'acide chlorhydrique par neutralisation, par exemple, au moyen du carbonate Na^2CO^3. Il doit rester un corps du type de $[Fe(OH)^3]^nFe(OH)^2$ de réaction neutre.

Enlève-t-on plus de chlore Cl, le corps doit avoir une réaction alcaline, comme les combinaisons analogues de l'aluminium (²).

Tout le chlore est-il neutralisé, il se produit le gel de $Fe(OH)^3$, l'hydrosol est stable jusqu'à 1 Cl : 10 Fe. Aussi y a-t-il, particulièrement en présence des acides organiques, un sol alcalin, dans lequel $Fe(OH)^3$ se comporte comme un acide, analogue en cela aux ferrates.

Les exemples choisis montrent nettement que l'on peut obtenir l'état de *sol* en partant de solutions acides et alcalines et que, dans les deux cas, la partie colloïde en dehors, comme je pourrai dire, de son hydrosol naturel dans lequel $Fe(OH)^3$ se comporte comme base, SiO^2 comme acide, en forme aussi un autre dans lequel les propriétés sont interverties. C'est une observation très importante car presque tous les colloïdes se comportent comme des substances *amphotères* qui, suivant les circonstances, peuvent réagir soit comme base, soit comme acide ; des cristalloïdes possèdent naturellement aussi les mêmes propriétés.

Mais les exemples montrent ultérieurement que l'on peut suivre, la théorie des solutions à la main, la formation de l'hydrosol des deux côtés, dès que l'on connaît (ou présume) une combinaison cristallisée des composants, ici ce seraient Na^2SiO^3 et $SiCl^4$, $FeCl^3$ et $Fe(OH)^3$.

La constitution de la partie colloïde reste encore obscure assurément. Mais personne aujourd'hui n'est en situation d'expliquer la constitution des composants d'une solution du plus simple des cristalloïdes sans difficultés.

Par contre il ne peut y avoir aucun doute sur ce que l'on se trouve en présence de réactions *chimiques*. Conséquemment nous devons nous attendre à la grande diversité que celles-ci comportent. En fait on trouvera toutes les combinaisons possibles et je reviendrai sur elles tout à l'heure et même ultérieurement.

Avant cela je veux rendre plus claire la question du passage de l'hydrosol à l'état d'hydrogel ; cette transformation est analogue à une précipitation, de sorte qu'un *gel* représente l'état solide en opposition à un *sol*.

Dans chaque passage d'une matière fluide à l'état solide les particules que l'on peut imaginer les plus petites, quelque chose comme les molécules, deviennent solides ; ils forment les germes ou centres

---

(1) $Na^2O\ (SiO^2)^{30}$ etc. ne doit naturellement pas être une formule de constitution.
(2) Graham. — *Loc. cit.*, 207.

des cristalloïdes. En faisant cristalliser la solution concentrée d'un électrolyte, ce sont les parties non dissociées qui se solidifient parce quelles augmentent par la marche rétrograde de la dissociation agissant sur la solubilité. Ces particules invisibles même au microscope (1) s'enchaînent en groupes macroscopiques, qui tombent au fond soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallin ; au-dessus du dépôt il y a la liqueur claire. Dans beaucoup de cas il s'en suit une précipitation complète presque instantanée, dans d'autres cela dure un certain temps, enfin dans d'autres cas la durée est très longue, par exemple avec le phosphate ammoniaco-magnésien.

Lors de la formation du gel les particules deviennent d'abord solides, mais elles restent suspendues dans le liquide, sans se réunir en gros amas ; ceci correspond à la viscosité de la solution (2). Elles forment une solution claire, opalescente fortement. En envoyant un rayon lumineux dans la solution, à travers sa diffusion, on se rend compte de la présence de particules solides. Il est à remarquer à ce sujet que les sols macroscopiques à l'état trouble, particulièrement quand leur opalescence est puissante, ne représentent pas un état constant. Abandonne-t-on ceux-ci pendant quelque temps, souvent seulement 24 heures, il se produit un éclaircissement notable qui a pour cause, non une précipitation chimique, mais bien une sédimentation purement mécanique ; on ne peut plus compter de pareilles solutions parmi les hydrosols.

Ce phénomène se produit particulièrement, lorsque l'on chauffe, par exemple, les *gels* pendant une série de jours avec de l'eau. Pour un certain degré de pureté il y a un point pour lequel il se produit une fine séparation qui souvent a été considérée comme restant encore une solution. On peut l'éclaircir quand on porte sur un filtre le gel devenu floconneux, et que l'on filtre plusieurs fois la liqueur trouble qui a passé.

L'hydrosol a donc le caractère d'une suspension, on ne peut encore préciser combien il y a de colloïde en suspens, c'est-à-dire combien de matière a pris l'état solide et combien il en reste en solution. En évaporant, par exemple, puis pesant le résidu, ce que l'on trouve ne donne pas la concentration en matière dissoute.

Sur ce sujet il faut donner quelques éclaircissements afin de raisonner justement sur ce fait que les hydrosols montrent de faibles actions osmotiques, par exemple des variations peu élevées des points de congélation et d'ébullition. Ce ne sont que les parties dissoutes qui peuvent en être cause de ceci, et non les parties en suspension. Mais combien y a-t-il eu de dissous, je ne le sais pas du tout ! Comme les *gels* aussi purs que possible sont très peu solubles et que le *gel* représente la réunion des particules en suspension, déjà présentes formation, on peut déduire que d'un pareil hydrosol il n'y a que fort peu de dissous. En effet, on ne peut constater qu'une faible pression osmotique, et cette action faible n'apporte aucune preuve d'un poids moléculaire élevé du colloïde.

Comme les solutions aqueuses dans toute détermination cryoscopique ou ébullioscopique, par exemple avec l'appareil de Beckmann, présentent beaucoup de difficultés, malgré la possibilité d'aller avec le thermomètre de Beckmann jusqu'à l'estimation de 0°,001, on n'arrive difficilement qu'à une précision de 0°,01 sans précaution spéciale. Mais supposons que l'on puisse encore garantir 0°,0019, ceci proviendrait avec une solubilité de 0,1 % d'un poids moléculaire 1 000, avec une solubilité de 0,01 % d'un poids moléculaire 100. Et entre ces valeurs se meuvent les teneurs (non les solubilités) des sols et des filtrats des gels à l'état tout à fait pur. Un poids moléculaire de quelques centièmes ne permettrait donc pas ordinairement de lecture. Je ne veux point dire avec cela que les colloïdes ne peuvent avoir un poids moléculaire élevé — dans quelques cas il y a des raisons pour le prouver chimiquement, comme lorsqu'il s'agit de l'albumine — mais seulement que les méthodes que je viens de citer ne donnent là dessus aucun renseignement, d'autant moins que les impuretés, les composants des cendres, etc., provoquent (4) des fautes incontrôlables.

Comme la coagulation se produit lorsque l'on éloigne ces impuretés, c'est-à-dire ce qui forme le *sol*, on pourrait avoir ainsi un gel aussi pur que possible (5). Celui-ci est déjà ordinairement plus pur que le *sol*. Mais si l'on doit arriver à un *gel* tout à fait pur, je ne puis le dire. Avec le *gel* de silice cela ne m'est pas encore arrivé jusqu'ici, probablement parce que je faisais usage de vases de verre. Cette question ne pourrait être tranchée qu'en utilisant des vases fermés en platine.

Le passage d'un sol dans la masse plus agglomérée du *gel* prend beaucoup de temps parfois. Ceci a conduit à penser que toutes les réactions avec les colloïdes s'effectuent très paresseusement.

Donc, on doit très bien faire la distinction si la réaction s'effectue en fait très lentement ou bien si le phénomène n'a pas d'autres causes.

Par exemple, une substance agglutinante était fondue, puis refroidie, pendant cette dernière période il ne s'écoulait pas un temps très long jusqu'à ce qu'elle soit prise, mais elle avait besoin d'un refroidissement déterminé au-dessous de la température observée. En recommençant le cycle ou en maintenant la matière fluide quelque temps à une température plus élevée, elle devient plus difficile à solidifier par refroidissement, marque que l'influence du traitement préliminaire du *gel* est bien connue dans d'autres cas. De même l'*âge* d'un *gel* — (van Bernmelen) — influence les réactions, chose qui découle

---

(1) Picton. — *Journ. chem. Soc.*, LXI, **1902**, 137-147.

(2) Arthur Müller. — *Ber. chem. Ges.*, XXXVI, **1904**, 11 ; Hardy. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXIII, **1900**, 399.

(3) Hardy. — Développe la solubilité. *Zeits. phys. Chem.*, XXXIII, **1900**. 386.

(4) A. Sabanejew et N. Alexandrow. — *Ann. der Phys. und Chem.*, XV, **1891**, 635, 755.

(5) Les *gels* sont chimiquement nettement différents de leurs sols, car ce qui contribue à former les *sols* leur fait défaut ou est en petite quantité. On ne peut pas parler d'un équilibre Sol $\rightleftarrows$ Gel, quand il n'y a pas de réactions chimiques ; v. Schröder. — *Zeits. phys. Chem.*, XLV, **1903**, 75-117.

(6) V. Schröder. — *Id.*, 75-117, fait remarquer que l'équilibre n'est pas prouvé, car un *gel* se distingue chimiquement d'un *sol*.

des choses déjà dites. En effet, un pareil *gel* maintenu pendant longtemps à la température de la chambre est arrivé à un certain état final. Soumis maintenant à d'autres conditions, il s'en suit que cet état est renversé ce qui doit agir sur les réactions. Je ne puis discerner si la colle n'a pas un certain point de fusion, parce que la chaleur apporte une modification de l'état du corps assez profondément ; on ne peut pas remarquer que le point de fusion existe parce que le passage de l'état solide à l'état liquide n'est pas discontinu à une température déterminée. Car, d'après ce qui a été dit cela peut être le cas par impossible ; Graham, au moyen de la gélatine et de l'acide gommique, a préparé un *gel* fondant à 25°. D'un autre côté, le phénomène peut être considéré comme une homogénie, d'un système hétérogène.

De quelle sorte sont ces modifications, on ne peut le dire, car des recherches systématiques font complètement défaut sur ce point. Pour cela il faudrait prendre des portions d'un colloïde obtenu par un procédé particulier de préparation, les conserver à 0°, 25°, 50, 100° pendant un certain temps, et contrôler au moyen d'une réaction connue. Les appareils *ad hoc* me font défaut malheureusement pour de semblables recherches, et principalement des vases fermés en platine pour éviter l'influence des parois.

On peut bien tirer des conclusions cependant des modifications que les colloïdes subissent sous l'influence de la chaleur. Ceci est la suite de ma manière de voir ; en effet, dans chaque solution aqueuse les équilibres sont déplacés, et par cela les produits de dissociation modifiés. Maintenant le colloïde étant un produit de dissociation de ce genre qui se produirait seulement dans le mélange contenu dans la solution, il doit subir des modifications quand on le chauffe. Les produits avec lesquels il se tient en équilibre, en effet, doivent être toujours présents dans la dissolution. Et c'est un fait bien connu que quelques états d'équilibre ne sont souvent obtenus que très lentement. Leur lenteur repose sur des modifications d'état.

Mais quand un hydrosol se prend en gelée, à l'air ou dans un flacon après plusieurs semaines, ce n'est point du tout la preuve de la lenteur d'une réaction.

Les hydrosols précédemment cités, de fer, de silicium, montrent ce phénomène, par exemple. Dans ceux-ci l'alcali doit donc avoir été neutralisé par un reste Cl. Maintenant, par addition d'un peu d'acide, de quelques bulles d'acide carbonique, d'alcali, d'un peu d'ammoniaque, la coagulation a lieu en un instant ; il n'y a pas à parler de paresse dans la réaction. Quand les solutions sont gardées dans des flacons, l'acide carbonique de l'air peut entrer à travers le bouchon — on sait que le gaz carbonique se diffuse dans le caoutchouc —, les acides sont neutralisés par l'alcali du verre (2). Ici la paresse apparente de la réaction est liée à la lenteur de l'introduction du réactif. Kohlrausch (3) et Freundlich (4) ont vérifié la possibilité d'une action de durée.

Afin d'arriver à se prononcer d'une manière sûre sur ce sujet, il faut d'abord étudier la marche de la réaction. Des actions purement physiques peuvent provoquer la coagulation de la gélatine, c'est un fait connu, car celle-ci n'a qu'à effectuer l'agglomération de particules disséminées (5). Toutes les actions qui suivent ce cycle peuvent conduire à un *gel*.

Avant tout il y a élimination du solvant, par concentration à chaud ou à froid au-dessus de l'acide sulfurique, ceci amène la coagulation. On peut mettre en comparaison le phénomène avec la solubilité. En effet, par concentration, la substance solide se précipite, le nombre des particules en suspens augmente et celles-ci se trouvent rapprochées. L'enlèvement de l'eau peut aussi se faire chimiquement. Avec l'alcool absolu, par exemple, on a dans beaucoup de cas un alcool sol. Une solution saline peut agir de même, nous le savons, et dans le cas d'une forte concentration il y a à prendre ceci en considération.

En chauffant, la solution est concentrée, mais la coagulation par la chaleur peut déjà provenir de ceci : que les particules flottantes sont en mouvement plus facile et par suite ont plus de facilité pour se rassembler. On peut là-dessus supposer la formation d'un anhydride, ce qui est possible avec l'antimoine au sein de l'eau. Enfin on pourrait songer à une destruction des hydrates, semblables à celles qui peuvent être supposées dans les solutions (non dans les cristaux).

L'action de la chaleur est d'une importance particulière, parce que la dissociation et l'hydrolyse sont liées à la température, et la coagulation a des causes chimiques.

Ces réactions produites par l'addition de sels peuvent agir seulement pour le premier passage des plus petites particules à l'état solide, état dans lequel elles restent flottantes, comme je l'ai montré par deux exemples. Les hydrosols prennent naissance ou existent donc exclusivement pour des raisons chimiques.

Les *gels* se produisent à leurs dépens par des réactions chimiques préférablement qui, même quand des causes physiques semblent avoir seules agi, entrent en jeu d'une manière reconnaissable.

Comme les hydrosols peuvent être tenus à l'état de *sols* par des quantités minimes, soit d'acides, soit de bases, il y a à considérer avant tout la teneur des réactifs en ions $H^{\cdot}$ et $OH^{\cdot}$. La précipitation prend alors le caractère d'une neutralisation. Il peut y avoir plusieurs cas. Ou bien la partie colloïde est neutralisée, comme c'est le cas du caoutchouc, du caramel, etc., alors le *gel* doit être neutre ; ou bien ce qui a formé le sol est neutralisé, on aura alors les équations :

$$\mathrm{Na^{\cdot}\ Coll + H^{\cdot}\ X = H^{\cdot}\ Coll + Na^{\cdot}\ X}$$
$$\mathrm{Coll.\ X + NaOH = Coll.\ OH + Na.\ X}$$

le *gel* aura une réaction acide, comme avec la silice, ou une réaction neutre, comme avec l'alumine.

(1) Hardy. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXIII, **1900**, 326-343.
(2) Arrhenius. — *Zeits. phys. Chem.*, IV, **1889**, 238.
(3) *Zeits. phys. Chem.*, XII, **1893**, 773-791.
(4) *Loc. cit.*, XLIV, **1903**, 144.
(5) Picton et Lindner, Hardy. — *Loc. cit.*, 389. — (6) Hardy. — 391.

Toutes les solutions salines hydrolysées doivent donc naturellement agir pareillement aux acides et aux bases. Par cela les colloïdes deviennent des indicateurs employables pour l'hydrolyse. C'est ce que montre une observation de Posternack (1) entre autres sur laquelle nous devrons nous exprimer. D'après lui, les composés halogénés des alcalins précipitent des quantités croissantes :

D'albumine en solution acide dans l'ordre NaI, $NaAzO^3$, NaBr, NaCl.

D'albumine en solution alcaline NaCl, NaBr, $NaAzO^3$, NaI.

Pour précipiter cette solution acide, il est nécessaire de prendre la plus petite quantité de réactif avec l'iodure, la plus grande avec le chlorure. Comment peut-on comprendre ces phénomènes ?

D'après les recherches de Graham (2), Grimaux (3), Hardy (4), etc., on sait maintenant d'un côté que dans l'albumine la teneur en alcali est de constitution, d'un autre côté, comme l'a montré Hardy (5), que l'albumine qui est tenue en dissolution par un alcali, et par suite est un anion, comme Coll· K· est d'abord précipitée par un acide puis redissoute, mais comme cation : Coll· X'. En ajoutant de l'alcali on peut recommencer le même cycle. La précipitation montre donc qu'à cet état, dans lequel l'albumine n'est ni anion, ni cation, ce corps est juste neutre. On peut le représenter par des formules schématiques

$$\text{Coll.}\,\frac{OH}{H},\quad \text{Coll.}\,\frac{OH}{K},\quad \text{Coll.}\,\frac{X}{H},\quad \text{Coll.}\,\frac{X}{K}.$$

Ce corps neutre se dissout donc dans les acides et les alcalis : ceci peut être ainsi représenté schématiquement.

1. $$\text{Coll.}\,\frac{OH}{K} + H^{\cdot} + X' \rightleftarrows \text{Coll.}^{\cdot}\,K + X' + H^2O$$

2. $$\text{Coll.}\,\frac{OH}{K} + K^{\cdot} + OH' \rightleftarrows \text{Coll.}'\,K + K^{\cdot} + H^2O.$$

Ces équations donnent les limites de la marche de la réaction.

Dans le premier cas, les H·, dans les seconds les OH· sont augmentés, alors le colloïde se dissout, en les diminuant le colloïde se précipite. En augmentant les ions X' dans le premier cas, alors il y a formation de coll. $\frac{X}{K}$ non dissociés, mais alors il y a gélatinisation. Dans le second cas les ions K· sont augmentés, c'est alors la formation de coll. $\frac{K}{X}$ qui produit le même effet. Des sels du type KX doivent donc coaguler comme agents neutralisants. Donc, quand les différences énoncées plus haut se manifestent, elles ne peuvent provenir à égal cation que de l'anion ou de l'influence sur les H·, comme la concentration des OH'. Mais maintenant Cl' a l'action la plus forte dans l'équation 1, où la solution est acide, et la plus faible dans l'équation 2, correspondant à une solution alcaline, ce qui serait plausible quand on pourrait supposer à côté de Cl' une certaine quantité de H· (6). Maintenant en fait une solution d'un chlorure alcalin n'est pas du tout neutre, mais, même si cela a lieu en petite quantité, elle est hydrolysée et acide ; ceci est la conséquence de la formule

$$Na^{\cdot} + Cl' + H^2O = NaOH + H^{\cdot} + Cl'.$$

Ceci aura lieu d'autant plus énergiquement que l'anion sera plus fort tant en lui-même qu'en comparaison du cation. Dans la série citée c'est évidemment I' qui est le plus faible, par conséquent une solution d'iodure de sodium sera la moins acide. Elle entravera au minimum le processus représenté par 1) et accélèrera peu celui qui correspond à 2) ; comme ceci se passe en réalité (7).

Comme l'ion alcalin a une influence sur l'hydrolyse, il doit y avoir une série de chlorures, bromures graduée d'après les cations. L'équation (1 interprète ce qui se passe avec la série : $AzH^{4\cdot}$, K·, Na·, tandis que ce qui est exprimé par 2) s'écarte de la série $AzH^{4\cdot}$, K·, Na· (8) parce que le plus haut degré d'hydrolyse s'obtient avec les cations les plus faibles, les ions H·. Les expériences de Freundlich montrent ces phénomènes (9). On doit donc supposer dans une pareille solution NaOH non dissocié à côté de NaCl également non dissocié ; mais d'après l'équation :

$$HCl \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl'$$

partout où il y a des ions Cl' il y a aussi des ions HCl non dissociés au minimum autant que le permet la quantité de H· se produisant par la dissociation de l'eau dans la dissolution, mais limitée quand des ions H· sont en présence. Car l'acide, tout comme la base s'efforce de former des contingents non dissociés suivant les équations d'équilibre. Par conséquent, la base exercera une action absorbante sur les ions OH·, et sans doute aussi quand une quantité de base non dissociée pourrait exister en équilibre avec le cation en plus grande quantité qu'il n'y aurait lieu suivant les circonstances. Cette action est

(1) Höber. — *Phys. Chem. der Zelle*, **1902**, 164 ; Hardy — *Loc. cit.*, 392.
(2) *Phil. Trans.*, CLI, **1861**, 217.
(3) *C. R.*, XCVIII, **1884**, 231-234.
(4) *Loc. cit.*, 387.
(5) Hardy. — *Loc. cit.*, 393.
(6) E. Wiedemann et G. C. Schmidt. — *Ann. der Phys. und Chem.*, LXIV, **1898**, 81 ; G. C. Schmidt. — (IV), VIII, **1902**, 327.
(7) Les expériences de Hardy s'expliquent de même, 395.
(8) Les données sont variables. Euler dans la *Zeits. phys. Chem.*, indique (XXXII, **1900**, 356) LiCl, NaCl, KCl.
(9) *Zeits. phys. Chem.*, XLIV, **1903**, 135.

donc reversible avec le degré de dissociation, c'est-à-dire *des forces*; elle croîtra en rapport direct avec la valence et renforcera l'action des ions H' éventuellement qui atténue les ions OH'. Par cela même, l'interprétation des phénomènes qui s'y rapportent est rendue plus difficile.

Le total auquel on peut arriver dans une solution pure est déterminé par l'affinité du cation et de l'anion, il ne peut donc, dans chaque cas, dépasser un certain maximum. Pour cela, la tendance devra dans beaucoup de cas, rester limitée dans une solution saline pure et une pareille solution emploiera des ions OH' ou H', suivant l'occasion amenée par addition d'autres corps, de telle sorte qu'il pourra se produire une augmentation de l'acidité ou de l'alcalinité. Cette tendance se manifeste particulièrement énergiquement avec les ions polyvalents ; ainsi SO^4 tend à former HSO^4 et H^2SO^4, un ion métallique $Me(OH)'$ et $Me(OH)^2$.

D'après Ostwald, Arrhénius, etc., l'inversion du sucre de cannes est diminuée par l'addition d'ions $SO^{4''}$, probablement parce que SO^4 prend H : $SO^{4''} + H^{\cdot} = HSO^4$; $SO^{4''} + 2H^{\cdot} = H^2SO^4$, tandis que la saponification des éthers n'est pas amoindrie par OH'. Tout au plus cela pourrait-il l'accélérer en diminuant encore la concentration des ions $H^{\cdot}$. Cette action a lieu en fait, mais je ne puis décider s'il serait possible de la réduire.

Les composés alcalins halogénés consomment des OH''. ils doivent donc diminuer la saponification, et éventuellement, accélérer l'inversion. Cette action doit être d'autant plus forte qu'il y a moins d'ions H' ou OH' en présence dans la solution. Ces assertions ont été confirmées totalement. Malgré cette concordance des faits, on doit faire une réserve relative à une étude particulière pour savoir si le total de ces modifications se laisse expliquer suffisamment au moyen des processus envisagés.

Quoiqu'il en soit on peut en tirer une conséquence. *Le composant non dissocié d'une solution saline ne se compose pas seulement du sel non décomposé, mais d'un plus grand nombre de constituants non dissociés correspondant aux conditions de la dissolution.* Par suite, les observations faites à ce sujet, que la dissolution d'un sel double n'est pas identique avec la solution également concentrée faite avec seulement un seul des composants du sel double, se comprennent aisément.

Lors de la coagulation il y a lieu de rechercher plus loin si c'est la partie neutre (partie non dissociée) ou bien les ions et lesquels, ou si c'est la matière dissoute principalement, agissant comme absorbant l'eau, ou bien enfin si ce sont des ions déterminés ou leurs produits qui sont actifs. L'augmentation de la dilution par addition d'autres substances entre en cause.

La précipitation à l'état de flocons est causée exclusivement par ceci qu'il y a encore une substance dissoute, qu'alors elle doit aller parallèlement avec la pression osmotique indépendante de la dissociation, etc. Si ce n'est dû qu'à l'action de la partie neutre, elle doit être inversement proportionnelle à la concentration (3). Les ions n'agissent que par leur charge (théorie électrique de la précipitation) alors tous les ions ou cations doivent agir suivant leur quantité et leur charge, c'est-à-dire proportionnellement à la dissociation et à leur valence, mais les substances non dissociées doivent être inactives (Kaolin : Bodlaender (4), Spring (5). Certains ions seulement : par exemple Cl', $SO^{4''}$, $HPO^{3''}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $AlOH^{\cdot\cdot}$ sont actifs, tous les sels doivent donc former avec ces ions une série correspondant au degré de dissociation (6).

La valence enfin peut-être la cause de différences, en fait souvent des sels monovalents sont sans actions sur l'albumine (7) alors que des sels polyvalents agissent.

Vraisemblablement la différenciation est simple à deviner. Quand on pense à ce que sont nombreux les produits de la dissociation des sels, à l'influence que chacun d'eux peut exercer individuellement, en outre que les colloïdes sont des substances amphotères de sorte que les anions et les cations sont simultanément en présence quand ils doivent agir dans une masse hétérogène, on ne peut alors nier que des recherches systématiques très précises ne soient nécessaires pour les cas les plus simples, et que la majorité de toutes les données relatives à la précipitation par les sels ne puisse être regardée exclusivement que comme une première orientation.

Il y a à tenir compte suffisamment des actions chimiques (8). Ainsi le sol de silice des sels alcalis, maintenu à l'état de sol par un alcali, est coagulé lentement par les sulfates, plus vite par les sels des métaux et des métaux alcalino-terreux, très rapidement par les sels d'aluminium. Comme le colloïde est ici même un anion on pourrait considérer les cations comme actifs et s'attendre plus sûrement à une action dans la série $Na^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$. Mais en faisant abstraction de cela que la solidification n'est pas aussi simple (comme il y a beaucoup d'ions $Ba^{\cdot\cdot}$ ou $Al^{\cdot\cdot}$ en présence et aussi des ions $BaOH'$ et $AlOH^{\cdot\cdot}$ peut être $Al(OH)^{2\cdot}$ etc.) et que d'autre part particulièrement avec les sels d'aluminium l'acide produit par l'hydrolyse vient en considération — le gaz carbonique a déjà une action coagulante — il faut tenir compte de ce que les silicates alcalins (9) sont solubles facilement, les silicates magnésiens moyennement, les silicates alcalino-terreux, métalliques et les silicates doubles peu et les silicates alumineux très difficilement. La nature nous donne une preuve de ceci car les gisements d'argile (silicate d'alumine hydraté) sont les derniers restes de la corrosion des dépôts silicates sous l'action de l'eau.

Ainsi (11) un certain *sol* As^2S^3 est précipité par 1 molécule de $AlCl^3$, par (en chiffres ronds) 930 mo-

(1) Euler. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXII, **1900**, 355.
(2) *Zeits. phys. Chem.*, XXVIII, **1899**, 328.
(3) Pauli, v. Höber. — *Loc. cit.*, 166 et 167.
(4) *Göttinger Nachrichten*, **1893**, 267.
(5) *Naturwissenschaft. Rundschau*, **1887** et **1896**.
(6) Höber. — *Loc cit.*, 160.
(7) Hardy. — *Loc. cit.* 392.
(8) Freundlich. — *Zeits. phys. Chem.*, XLIV, **1903**, 136.
(9) Mylius et Fœrster. — *Ber.*, **1889**, 1092-1105.
(10) Jordis et Kanter. — *Zeits. anorg. Chem.*, XXXV, **1903**, 82, 158, 336.
(11) Höber. — *Loc. cit.*, 160.

lécules HCl, HBr, HI, $HAzO^3$, par 3 000 molécules H^2SO^4, 7920 molécules $C^2O^4H^2$, 39 870 molécules H^3PO^4. Il doit donc y avoir ici une action provenant de l'aluminium particulièrement ; l'action provenant des acides est beaucoup plus faible et suit la marche de la dissociation.

De même lors de la précipitation du sol d'hydroxyde de fer des considérations chimiques sont en jeu car des sulfates et particulièrement des citrates (2) ont une forte action précipitante. Comme ici le colloïde est un cation, l'anion tend à former un sel (3). Il se sépare des solutions de sulfate ferreux exposés à l'air des sels basiques peu solubles. Cette décomposition augmente avec la dilution et n'a pas du tout été expliquée (4) ; elle est beaucoup plus compliquée qu'on ne le pense. Dans le sol de fer étendu, il doit se produire quelque chose d'analogue. Le citrate de fer est insoluble par lui-même il ne donne de solutions qu'avec les acides libres. Un excès d'acide citrique doit donc redissoudre ce qui s'est précipité.

La tendance qu'ont beaucoup de corps à entrer dans la formation de composés complexes peut aider aussi car elle produit une augmentation des petites particules.

On voit souvent que l'addition d'une petite quantité d'un sel ne donne rien à froid, mais agit à chaud. Dans ce cas les modifications dont on a parlé se renversent, la chaleur intervient vis-à-vis du colloïde ainsi que les progrès accomplis par l'hydrolyse. Mais d'un autre côté la dissociation augmente. Comme ces produits résultant de la dissociation ont une action précipitante il s'en suit que l'échauffement amène la coagulation. S'ils agissent comme solvants il peut se dissoudre un *gel*.

La chaleur agit parfois d'abord comme dissolvant (5), son action prolongée à température élevée amène la précipitation. Dans tous les cas on doit rechercher s'il s'agit peut-être d'équilibre dans des phases hétérogènes (6).

L'hydrolyse peut aussi s'établir dans la partie colloïde. Dans ce cas la dilution a une action précipitante comme avec les *sols* de fer (7). Il est naturellement nécessaire alors que l'hydroxyde formé par l'hydrolyse soit difficilement soluble et l'on doit amener à une dilution telle que l'augmentation de la solubilité soit compensée par les progrès de l'hydrolyse.

Enfin par suite du caractère amphotère des colloïdes, le dosage des réactifs est d'une grande influence. Ainsi le sol de silice est précipité par peu d'acide, un excès redissout le gel en partie : ajoute-t-on un excès d'un coup, alors la coagulation ne vient pas, si la concentration est suffisante, mais l'excès peut ne pas être trop grand quelquefois. Le gel de l'hydroxyde ferrique est dissous par peu d'acide chlorhydrique comme hydrosol, un peu plus de réactif reprécipite un gel qu'un grand excès redissout (8). L'analogie avec la précipitation des chlorures est manifeste.

De ces réactions que nous avons esquissées il découle que les colloïdes analogues, acides ou basiques, subsistent sans modifications mais que ceux qui présentent des différences se précipitent, donc les acides précipitent les bases et inversement. Les *sols* (9) de : Au, Se, CdS, Sb^2S^3. As^2S^3, SiO^2, Mo, V^2O^5, SnO^2, de tannin, de bleu d'aniline, des couleurs d'aniline acides (10) de caramel, d'amidon, de mastic, de gomme laque, qui ont un caractère acide, se comportent comme anions et vont à l'anode sous l'influence d'une différence de potentiel. Inversement les sols de : $Fe(OH)^3$, $Fe(OH)^2$, Ag^2O, Al^2O^3. $Al(OH)^3$, Cr^2O^3, $Cr(OH)^3$, Th, Zr, Ce, SiO^2 (11), de violet de méthyle, de rouge de Magdala, de violet de Hofmann, des couleurs basiques d'aniline en général, d'hémoglobine, de gélatine (12) ont un caractère basique et sont des cations. Les membres de chaque groupe peuvent être mêlés sans qu'il y ait précipitation, quoiqu'ils présentent de notables différences (13) ou qu'ils entrent en combinaison (14), mêlés aux membres de l'autre groupe ils produisent des précipitations ou des *gels*. Evidemment les parties opposées d'un même colloïde peuvent réagir l'une avec l'autre, comme le montrent les observations faites sur les sols de Fe, Au, etc. ; je reviendrai sur ce point.

On observe aussi la réversibilité d'une réaction, lorsque l'on fait une précipitation avec l'acide carbonique (15), le pyrotartrate d'urée forme un hydrosol avec un alcali qui est gélatinisé par le gaz carbonique ; vient-on maintenant à amener un courant d'air exempt d'acide carbonique, le *gel* se redissout. Ici le colloïde est un acide de la force de l'acide carbonique, il se produit alors un équilibre dans la solution :

$$CO^2 + H^2O \rightleftarrows H^2CO^3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO^{3\prime}.$$

Le courant d'air enlève CO^2, celui-ci se reforme suivant l'équation ; tout l'acide carbonique est ainsi enlevé et l'ancien état est rétabli. En dialysant le réactif de Schweitzer, solution ammoniacale de cuivre, on a un colloïde qui est gélatinisé vers 40-50° par le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre et d'autres corps. Par refroidissement le *sol* se reproduit lentement. L'inverse se voit avec le *sol* de tartrate de fer qui, à froid, donne un gel avec le chlorure de sodium, ce gel se dissout sous l'action de la chaleur et reparaît par refroidissement.

Pendant l'impression de ceci j'ai reçu, grâce à l'amitié des auteurs, le travail de MM. Neisser et Friedemann. Les auteurs ont observé des faits très intéressants : que, lors de la précipitation de quelques

(1) (2) (3) Höber. — *Loc. cit*, 392, 388, 169.
(4) M. Vierling travaille cette question sous ma direction.
(5) Grimaux. — *C. R.*, XCVIII, **1884**, 1437.
(6) Vant' Hoff. — *Vorlesungen*, **1898**, I. 40.
(7) Grimaux. — *C. R.*, XCVIII, **1884**, 1580.
(8) Neisser et Friedemann ont observé de semblables phénomènes.
(9) Biltz. — *Chem. Zeitschrift.*, III, **1903**, 87.
(10) Neisser et Friedemann. — *Münchener medizin. Wochenschrift*, **1904**, n° 11.
(11) W. Spring. — *Bull. academie royale de Belgique*, **1899**, 183.
(12) Neisser et Friedemann — *Loc. cit.*, 7.
(13) (14) Graham. — *Loc. cit*, 215, 221.
(15) Grimaux. — *C. R.*, XCVIII, **1884**, 1436.

colloïdes avec une dilution croissante du réactif précipitant et également du colloïde précipité, il y a des concentrations pour lesquelles la précipitation cesse et — ceci est le plus remarquable — pour reprendre pour une dilution plus élevée. Cette zone *d'empêchement*, comme les auteurs l'ont nommée, est donc limitée par la dilution.

Dans son domaine ne tombent pas les autres sels qui sont déjà précipités quand le milieu, qui provoque l'empêchement, n'est pas là.

Ces observations appartiennent à ce même groupe auquel reviennent les colloïdes organiques étudiés par Grimaux [1]. Ce domaine est peut-être en relation avec les retards que peut provoquer la catalyse, comme les actions vénéneuses.

Il résulte des recherches des auteurs qu'il se produit plusieurs actions réciproques. L'une dépend de la concentration dans le mélange du colloïde et du sel précipitant ; elle ne peut se calculer faute de données précises. Elle s'arrête pour une certaine dilution. Je pourrai la considérer simplement ici comme une action saline. Une deuxième action vient s'ajouter, après que la dilution est arrivée à un degré déterminé, et concerne la précipitation. Il y a ici un produit de la dilution car celle-ci fait croître l'hydrolyse et la dissociation. La dissociation était déjà assez avancée pour que ses produits ne puissent influencer le phénomène. Alors il ne reste que ceux de l'hydrolyse, sous l'influence desquels se trouvent les combinaisons colloïdales. Le phénomène doit leur être attribué. En fait les auteurs trouvèrent que le *sol* basique d'hydroxyde ferrique en solution concentrée qui ne précipite plus la solution acide de mastic, le fait quand elle est 100 fois plus forte ; il en est de même quant au lieu de mastic on prend le *sol* de sulfure d'arsenic. Le chlorure de fer agirait alors non comme électrolyte, mais comme une combinaison colloïdale empêchant la précipitation.

Des couleurs d'aniline aussi peuvent montrer des phénomènes de se genre, elles précipitent à l'état basique et non à l'état acide. La précipitation est donc un produit des cations ou de figures semblables, la non précipitation provient des anions ou des corps analogues. De cela il découle que la combinaison qui empêche la prise doit avoir un caractère acide. Avant que l'empêchement ne se produise, il y a un acide, car les solutions des sels ferriques et aluminiques ont une réaction acide assez prononcée. Mais l'acide au début est manifestement trop fort et coagule comme électrolyte. Aussitôt que l'acidité a diminué suffisamment, le *sol* reste inaltéré. En même temps il se forme de plus en plus de combinaison colloïdale qui absorbe non seulement l'acide mais, comme on l'a déjà mentionné, réagit directement comme un alcali, d'après Graham. Ensuite la solution devient, non pas absolument, mais relativement plus pauvre en acide, puis finalement alcaline, car avec les colloïdes cités le caractère basique est plus développé que celui de ceux qui sont basiques, enfin aussi la dissociation suivant le schéma :

a) $$Me(OH)^n \rightleftarrows Me^{\cdot} + nOH'$$

est plus développée que celle qui s'effectue suivant :

b) $$MeOH = MeO' + H^{\cdot}.$$

Il arrive maintenant un moment pour lequel le colloïde basique coagule celui qui est acide (Mastic). La dilution allant encore plus loin on atteint une certain dilution où le colloïde ne se précipite plus, la coagulation cesse alors. Cette limite est déterminée en même temps par la nature amphotère du colloïde précipitant et précipité, car lorsque la nature basique des sols ferreux et alumineux est la plus forte, la nature acide est encore manifeste. La dissociation suivant *b*) se produit plus faiblement que suivant *a*), avec une dilution croissante elle pourra augmenter ensuite relativement plus avec *a*) qu'avec *b*) parce que le reste non dissocié est moindre avec *a*). Maintenant le caractère basique diminue et s'affaiblit et cela d'autant plus, que la matière est présente plus abondamment, c'est-à-dire, que la concentration est plus élevée d'entre les limites données. Cette période d'*empêchement* doit alors intervenir plus tard parce que la quantité d'acide absolue est plus grande ; elle dure peu de temps, elle ne se produit même éventuellement pas, parce que la dissociation basique est également puissante et importante. Mais la *réaction contraire* de la dissociation acide est aussi puissante, de sorte qu'après un temps donné le passage successif à une dilution sans action a lieu. Le phénomène est donc dépendant en grande partie de la dilution des deux composants. Avec des solutions plus étendues l'*empêchement* doit se produire plus tôt parce que l'acide est absolument en plus petite quantité. Elle doit aussi se prolonger plus longtemps parce qu'ici la réaction alcaline se produit plus faiblement et que depuis le commencement elle se manifeste comme une réaction inverse plus abondante ; par suite alors la région dans laquelle la précipitation nouvelle se produit sera plus petite et devra être tout à fait atténuée par de fortes dilutions.

Il y a lieu de s'étonner maintenant que dans la *zone d'empêchement* d'autres sels et acides agissent moins comme précipitants qu'auparavant, c'est-à-dire dans les mêmes conditions de dilution. J'ai déjà autrefois [2] rapporté un cas analogue qui paraissait très extraordinaire. Un travail quantitatif, qui concernerait ces transformations profondes, serait vivement à désirer ; il y aurait lieu de porter son attention sans cesse sur les mêmes concentrations relatives aux réactifs actifs. On oublie très facilement que les réactifs sont ajoutés en solution et que par cela la dilution subit des variations. Les auteurs ont corrigé cette cause d'erreur en maintenant sans cesse un volume constant. Au sujet de ce phénomène il m'est difficile de m'en faire une image ; il semble avoir été cité souvent dans la littérature et paraît donc comme un caractère général des réactions des colloïdes. Tout d'abord ce n'est qu'une preuve de plus, car tout ce domaine est d'une difficulté peu commune, et il semble plus opportun de donner son attention à une réunion de faits expérimentaux, sûrs et positifs que de poursuivre sur des bases insuffisantes des spéculations théoriques s'écartant du champ expérimental.

---

(1) *C. R.*, XCIII, **1881**, 771 ; XCVIII, **1884**, 231-234, 1434-1437, 1485-1488, 1450-1452, 1578-1581, etc.
(2) *Zeits. anorg. Chemie*, XXXV, **(1903)**, 21.

Les conclusions précédentes que je pourrai déduire directement de mes vues, sur les colloïdes ont été confirmées par les expériences des auteurs de sorte que leur travail, connu après coup, m'a apporté une agréable vérification de ce que ma manière de voir représentait des hypothèses pouvant servir au moins dans un travail de recherches.

Les causes de la formation des *gels* sont donc très variées et le phénomène a encore besoin d'études poursuivies plus à fond, il sera possible auparavant de déduire quelques vues ayant leur valeur, sans rencontrer d'obstacles. L'étude de la manière de se comporter des gels une fois produits ne suffit pas pour cela.

Il faut indiquer maintenant la limite qui sépare un hydrosol d'une solution, car l'hydrosol commence à se produire avec le passage des parties les plus petites à l'état solide. Si cette limite est nettement tranchée ou non, cela dépend de ce que les particules, ce qui est vraisemblable, se solidifient petit à petit ou d'un seul coup. Sur ce sujet les méthodes physiques donneront peut-être un éclaircissement. Les mesures de conductibilité ne sont pas appropriées à cela car, comme je l'ai montré en prenant comme exemple les *sols* de silice et de fer, lors de la formation d'un colloïde, l'on arrive à un état dans lequel la partie colloïdale se rapproche de plus en plus de la neutralité et se trouve liée à une petite quantité d'alcali ou d'acide. Mais alors elle est à peine dissociée en présence de la grande quantité d'électrolytes également ionisés, il n'y a plus d'action sur la conductibilité même quand elle est vraiment dissoute. Maintenant en ajoutant encore plus de réactif il se forme un *sol*, alors la partie colloïdale qui déjà auparavant n'avait plus d'action ne pourra pas modifier la conductibilité. Les quantités minimes qui devront être dissoutes par le colloïde, car il n'y a point de corps insolubles, ne sont pas à considérer ici. Peut-être pourra-t-on tirer parti d'autres méthodes électriques : par exemple de la convection électrolytique ou cataphorèse (1)

Coehn (2) a observé que dans un hydrosol de fer il se forme, sous l'action du courant électrique, une région rouge foncé à l'anode, lentement, et rapidement une matière rouge clair à la cathode. Ces liquides colorés représentent manifestement deux solutions de fer différentes qui correspondent au caractère amphotère du colloïde, il y a donc à l'anode un anion complexe et un cation complexe émigrant à la cathode. Ce dernier, puisqu'il se forme plus rapidement doit être constitué plus simplement que l'anion, parce que la vitesse de passage diminue quand le poids moléculaire augmente.

Coehn s'est efforcé d'éliminer toutes les impuretés, particulièrement le chlore, par électrolyse. Le caractère amphotère s'est naturellement conservé et à la place de l'anion Cl' est venu un OH'. Alors la portion basique du colloïde appartenant à cet OH' va à la cathode, la partie acide, qui doit correspondre à l'ion H'. va à l'anode. On voit que la dissociation de ces parties ne peut jamais dépasser le produit de la dissociation de l'eau parce que plus d'ions H' et d'ions OH' ne peuvent exister à côté l'un de l'autre, Zsigmondy, Lottermoser et Meyer (3) et d'autres, ont fait de semblables remarques. Récemment J. C. Blake (4) a trouvé que dans les solutions d'or colloïdales rouges, il se produit d'abord une émigration à l'anode, de sorte que l'or est toujours présent de quelque manière à l'état d'acide aurique. Mais lorsqu'il ne se sépare plus d'or, il commence à se produire un mouvement en arrière vers la cathode des anions d'or et enfin on a un milieu un nuage épais tandis que la liqueur est claire à la cathode et à l'anode. Les particules dans ce nuage ne sont pas électrisées, elles sont comme un sel d'or non dissocié d'un acide aurique. On connaît de mêmes faits relatifs au plomb, à l'étain, etc.

Ces phénomènes sont normaux, suivant ma manière de concevoir les choses, et ne sont pas plus étonnants que l'émigration des métaux en anions complexes à l'anode ou d'acides en cations complexes à l'anode ou d'acides en cations complexes $\left(\begin{matrix} CO\,(AzH^3,^5 \\ Cl \end{matrix}\right) Cl^2$ par exemple, ou d'antimoine explosif provenant de solution de trichlorure, à la catode.

En outre on doit faire attention à ce que les matières qui montrent la cataphorèse, ne sont pas du tout indifférentes vis-à-vis de l'eau. Car le verre qui envoie des cations $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ dans l'eau, est anion de ce côté, le soufre est acide donc anion vis-à-vis du cation $H^{\cdot}$, le caramel d'après Graham est un acide, etc.

Le passage exercé dans les réactions précédentes d'un *sol* à l'état de *gel* peut avoir lieu de diverses manières. Il peut former un corps pateux, floconneux, voire même caséeux, qui se sépare de la liqueur, soit qu'il flotte, soit qu'il tombe au fond du vase. Dans les deux cas une impureté peut maintenant arriver à intervenir au moment où les flocons s'agglomèrent en un seul corps. Ceci ne se produit pas nécessairement. J'ai ici un gel de silice floconneux, qui ne coule pas, formé par longue digestion d'un *gel* clair dans ce verre. Ce dernier est relativement pur. Ni l'eau de lavage ne donne de réaction du chlore, ni le *gel* lui-même ne manifeste la présence du sodium dans la flamme d'un Bunsen. Maintenant ce *gel* — environ 2 kilogrammes avec 5 $^0/_0$ SiO^2 — est introduit dans un flacon de 6 litres que l'on laisse digérer plusieurs jours avec 4 litres d'eau, dans un bain d'eau salée bouillant à 105°. Un litre de liquide clair surnageant a été filtré plusieurs fois et évaporé dans une capsule de platine. Le résidu s'élevant à 8 grammes fut repris par l'eau, qui donna alors une forte réaction du chlore et du sodium, une partie de ce dernier pouvant provenir du verre. Le *gel*, qui était devenu plus pur, fut chauffé à plusieurs reprises ainsi, des flocons se produisaient.

Cette remarque a son importance. Graham (6) déjà indique que les hydrates gélatineux ne s'agglomèrent pas toujours et ne réunissent pas en masse, mais que cela n'a lieu seulement que si ces hy-

---

(1) Picton et Lindner. — *Journ. Chem. Soc.*, LXX, **1897**, 568 ; Hardy, 387.
(2) *Zeits. Elect. Chem.*, IV, **1897**, 63-66.
(3) *Journ. prakt. Chem.*, LXVI, **1897**, 241-247.
(4) *Zeits. Elek. Chem.*, X, **1904**, 123 ; *American Journ. of. Science* (4), XIV, **1903**, 433-441.
(5) Knoblauch. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXIX, **1902**, 233.
(6) *Loc. cit.*, 222.

drates sont solubles dans l'eau. Il donne comme exemple la *gélose de Payen*, analogue à la gélatine. En coulant la matière par couche sur la même substance déjà solidifiée, on voit que l'on peut enlever ensuite les différentes couches isolément car elles n'ont pas contracté d'adhérence les unes avec les autres. J'ai trouvé que les *gels* de silice sont d'autant moins solubles qu'ils deviennent plus purs et mon *gel* a déjà perdu de grandes quantités de chlore et d'alcali. Ceci vérifierait la manière de voir de Graham.

Maintenant le problème de l'agglutination se trouve en plein intérêt, l'agglutination pouvant provenir des bactéries qui auparavant ne s'agglomeraient pas. Qu'il s'agisse de réactions chimiques cela est beaucoup plus sûr (2). D'après ces résultats et ces données les bactéries c'est-à-dire les parties colloïdales sont devenues moins pures ce qui a lieu normalement puisque l'agglutination est reprise; en même temps le colloïde devrait être plus pur. De cela il n'est pas déductible que le colloïde, et éventuellement avec lui les bactéries, passerait tout entier par de fortes doses d'agglutinine à l'état d'hydrosol. Par l'addition de grandes doses de sérum l'agglutination est entravée. Cette question a été prise en considération par M. Werner Rosenthal de sorte que nous saurons quelque chose de précis là-dessus.

Cette dissolution ne devrait se produire, mes déductions conduisent plus loin; les substances dissolvant les bactéries devraient être de la lysine associée à des agglutinines, elles devraient terminer ce que les autres n'ont pas fait. Il serait donc très intéressant de rechercher si de pareilles substances pouvant dissoudre les bactéries agissent comme agglutinants lors d'une grande dilution. M. Rosenthal lorsque ses recherches seront terminées pourra nous renseigner à ce sujet.

Le *gel* peut secondement se produire spontanément, sans formation préliminaire de flocons et sans séparation en liquide ou solide parce que toute la masse de la liqueur se solidifie de proche en proche d'un seul coup en prenant l'aspect de la colle gonflée. C'est la formation de gel typique et la manifestion caractéristique que la substance solide ne se sépare pas du liquide. Les deux phases restent séparées l'une de l'autre.

On pourrait chercher ici à mettre en parallèle que les cristalloïdes en solution sont, d'après de récentes recherches, en union faible avec de plus grandes quantités d'eau (4). Le *gel* serait alors le résultat de cette solution solidifiée. Du reste on ne sait pas beaucoup de choses sur l'état de l'eau dans ce cas. Van Bemmelen (5) dans ses travaux classiques a prouvé que dans les *gels* l'eau ne se dégage pas d'une manière discontinue comme dans les cristaux mais d'une manière continue, de sorte que des hydrates de cristaux n'existent pas sûrement; alors les colloïdes sont amorphes, on ne peut pas non plus s'attendre à cela. Ceci ne parle pas non plus en faveur d'une comparaison des gels avec les hydrates que l'on peut supposer dans des solutions, car les solutions abandonnent leur eau d'une manière discontinue et dépendent en retour de la tension de la vapeur environnante. On peut seulement comparer avec des substances amorphes, liquides des gels qui renferment de grandes quantités d'eau. Les courbes de pression de van Bemmelen manifestent des particularités remarquables qui ne peuvent être montrées d'une manière simple. Car la structure des gels correspond à ces processus, cette structure comprend un système d'espèces capillaires dans lesquels la liqueur se répand. Mais par cela la tension de vapeur est modifiée. D'ailleurs beaucoup de preuves directes parlent suffisamment en faveur du caractère hétérogène des sols pour que l'on ne puisse employer la théorie des hydrates sous sa forme usuelle. Graham (6) suppose une faible liaison avec l'eau.

Ce phénomène de la solidification complète de toute la solution repose parfois sur une structure particulière de la substance colloïdale. Celle-ci ne se rapporte pas à des objets à trois dimensions homogènes et ayant une épaisseur, mais elle forme des surfaces à 2 dimensions ayant une structure (7) réseautée (8) structure que l'on peut observer au microscope. Le colloïde peut se précipiter et enfermer de la dissolution ou bien il se forme des gouttes autour desquelles se solidifie le colloïde. Quincke (9) a fait à ce sujet d'intéressantes observations. Dans les intervalles la solution se trouve enfermée. Les gels ressemblent donc aux cellules qui sont à considérer comme des corps solides amorphes.

En conséquence de cette structure les *gels* possèdent une surface extraordinairement grande, ils manifestent fortement toutes les actions relatives à leur surface. D'autres substances, des gaz par exemple, s'incorporent aux surfaces des corps solides en les rendant plus denses, ou bien encore des particules des corps en solution. Comment cette action se produit-elle? est-elle du ressort de la physique? c'est ce que l'on ne peut préciser. Mais comme des influences chimiques sont en jeu lors de ces combinaisons par absorption la conclusion, que dans d'autres substances comme le graphite, le charbon, les poudres fines, des actions chimiques peuvent s'exercer, ne peut être vérifiée sans recherches ultérieures, d'autant plus que Knoblauch (10) a montré que les surfaces de beaucoup de substances ne sont pas dans un état chimique indifférent.

Maintenant on aura à poser la question de savoir quelle différence chimique possède le *gel* dans la phase solide ou liquide. Il est très difficile de répondre à ceci parce qu'une séparation des phases présente beaucoup de difficultés et parce qu'on ne peut pas dire, que la séparation peut être obtenue par

---

(1) Svante Arrhenius. — *Zeits. phys. Chem.*, XLVI, **1903**, 415-426 *Zeits. Elecktrochem.*, *Ref.*, X, **1904**, 111.
(2) Les bactéries pures vont à l'anode, les bactéries agglutinantes se mettent en flocons. Bechhold, *Chem. Zeits.*, 111, **1903**, 52.
(3) Arrhénius, 419.
(4) Biltz. — *Zeits. phys. Chem.*, XL, **1902**, 185-221; Rothmund. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXIII, **1900**, 413.
(5) *Zeits. anorg. Chem.*, XIII, **1897**; XVIII, **1898**; XX, **1899**.
(6) *Loc. cit.*, 223.
(7) Bütschli. — *Zeits. phys. Chem.*, XXXV, **1900**, 510, R.
(8) Hardy. — *Journal of. physiol.*, XXIV, 1899, **158**.
(9) Ces rapports peuvent se retrouver dans les alliages.
(10) *Wiedemann's Annalen*, (IV), **1902**, 7; **1902**, 9.

pressage et que dans le *gel* les mêmes rapports règnent en maître, en ne connaissant pas suffisamment l'influence des parois. D'après mon opinion, l'état de *sol* est lié à la présence d'une quantité déterminée d'une substance et au-dessous de cette limite le *gel* se produit, aussi peut-il dans l'état solide se charger de cette petite quantité d'alcali par exemple, ou l'abandonner partiellement ou totalement. Par cela, d'autres particules pourront rester d'autant plus longtemps liquides ; c'est un phénomène que Quincke a observé presque régulièrement. Maintenant si l'alcali est de plus en plus absorbé, alors il sortira de plus en plus du *gel*, c'est-à-dire que la composition dépendra du milieu environnant.

On devrait systématiquement passer des *gels* qui apparaissent en flocons, à ceux qui abandonnent les liqueurs (comme le font certains *gels* étendus fortement) et à ceux qui se solidifient entièrement puis étudier dans des conditions variables liqueur et *gel*. On sait déjà une chose que dans quelques cas le partage de l'électrolyse s'effectue comme entre deux liquides non miscibles. Mais des conclusions certaines se laissent d'autant moins tirer que la question, de savoir si dans les *gels* et dans les *sols* les impuretés sont de nature constitutive, est encore ouverte.

Mes vues permettent bien d'émettre quelques considérations sur ces combinaisons dites *par absorption*, qui ont été connues particulièrement grâce aux travaux de van Bemmelen. Supposons que l'on ait un *gel* tout à fait pur, sans trace de matières étrangères, par exemple un *gel* d'acide silicique ou d'hydroxyde de fer, et qu'on le porte dans une solution étendue d'un sel, de chlorure de sodium par exemple, le *gel* trouve devant lui : NaCl, $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, OH', HCl, NaOH, etc. A cause de sa nature amphotère, il peut réagir avec tous les ions et anions. La réaction aura lieu suivant la quantité relative des constituants acides et basiques en solution et suivant aussi leur nature basique ou acide, plus ou moins forte, vis-à-vis des substances acides ou basiques correspondantes. Comme la partie colloïdale sous tous rapports est seulement un acide ou une base faible, les combinaisons se produisant seront peu dissociées et d'autant moins que les substances réagissantes seront plus faibles. Des quantités déterminées d'anions ou de cations seront entraînées et viendront former avec le colloïde une combinaison colloïdale ([3]). Cette combinaison colloïdale subit la dissociation et particulièrement l'hydrolyse qui de son côté, est influencée par le nombre des ions identiques en solution. De cela, il découle que la composition de la partie colloïdale, dépend de la composition de la concentration et de la température de l'électrolyte et varie avec elle, pour l'électrolyte dans lequel le *gel* a été placé. Chaque augmentation d'un ion doit se développer dans le *gel*, chaque diminution doit l'appauvrir. Il doit être possible d'exprimer ces rapports par le calcul et de le prouver expérimentalement.

On peut se représenter que, par exemple, on dissout dans l'eau pure K^4SiO^4 et $SiCl^4$ simultanément en prenant une dilution déterminée, par exemple 100 litres ; les deux corps sont dissociés, hydrolysés, etc., et il se produit un certain état d'équilibre. Ce dernier doit correspondre à celui qui se produit en dissolvant 4KCl dans 98,12 l. d'eau et 2 kilogrammes de SiO^2 à l'état de *gel* pur à 94 $^0/_0$ d'eau. On a les mêmes composants vis-à-vis de 100 litres d'eau. En fin de compte, on a les combinaisons par absorption par le moyen d'un produit de dissociation de cristalloïdes, c'est-à-dire de combinaisons chimiques définies, que l'on connaît et que dans d'autres cas, on peut sans cesse établir et par cela calculer. On ne peut pas encore faire ceci naturellement sans obstacle et dans tous les cas, car la théorie des solutions n'est pas assez avancée et, bien souvent, les choses sont beaucoup plus compliquées que dans les exemples choisis. Mais le chemin est déjà indiqué et je ne doute pas qu'en travaillant dans cette direction, on n'arrive à pouvoir étudier ces théories.

De cette discussion, nous pouvons encore déduire quelque chose !

D'après les recherches de Graham et d'autres, les colles sont des combinaisons colloïdes, ayant un caractère acide, avec les alcalis, la chaux, etc., dans lesquelles les cendres sont de constitution. Il est donc impossible tout à fait que des électrolytes puissent se diffuser à travers la gélatine, encore moins à travers des gels de silice, etc., sans transformations. Ces transformations ne sont que très petites, car de grandes quantités de gel renferment toujours seulement de très petites quantités, quelques centièmes, de substance colloïdale et échappent par là à une investigation qui n'est pas particulièrement précise. Mais elles doivent être présentes et je considère le procédé de former un électrolyte de composition constante par introduction de *gels* jusqu'à ce que l'on arrive à une composition égale, comme très approprié à apporter des éclaircissements parce que l'on pourrait trouver non seulement la nature, mais encore la quantité de matières absorbées. Une moyenne des nombres de Graham fait voir aussi que dans ses gélatines, il n'y avait pas de diffusion régulière, mais que certaines parties se débarrassaient rapidement de leurs sels ; on ne peut donc établir aucun calcul sûr là-dessus. R. Denison par contre ([4]) a établi rapidement, par des recherches convaincantes, que tant que la gélatine est fluide il ne produit aucune décomposition, mais qu'après la solidification l'anion prend de l'importance. La gélatine donne une combinaison avec le cation, d'après sa nature acide ; ceci provoque l'accroissement des anions, qui se trouvent donc en plus grand nombre. Ou bien alors le cation combiné avec la gélatine est à l'état de complexe important.

L'opinion que les hydrosols sont des combinaisons colloïdales ([1]) peut être combattue en faisant remarquer qu'il n'y a dans ces combinaisons aucuns rapports stoechiométriques simples, que les rapports observés 1 Na : 15 SiO^2 ne correspondent pas à une formule, que le rapport varie avec les conditions d'expériences, la température, la dilution, etc.

Cette opposition n'est pas justifiée car on veut comparer deux choses qui ne sont pas de même ordre.

---

(1) *Zeits. phys. Chem.*, XXXIX, **1902**, 225-244.
(2) Picton et Lindner, Hardy. — *Loc. cit.*, 391.
(3) Fr. Hofmeister, qui a observé ces modifications, parle de *combinaisons mécaniques*. *Wiedemann's Ann. Beiblätter*, XV, **1891**, 697 ; *Archiv. f. exper. Pathol. und Pharm.*, XXVII, **1890**, 395-413.
(4) *Zeits. phys. chem.*, XLIV, **1903**, 575-599 ; *Zeits. phys. Chemie*, X, **1904**, 102.
(5) J. Duclaux. — *C. R.*, **1904**, 491.

En effet, les rapports stoechiométriques simples comme ceux qui concernent NaCl, $CuSO^4$, etc. appartiennent à des sels solides. Ici nous avons des solutions à un état de dilution notable. Il est donc nécessaire d'amener les deux choses à comparer dans un état correspondant; c'est-à-dire de dissoudre le sel cristallisé à la même dilution. Et alors, comme je vous l'ai exposé en commençant, on a à faire avec de toutes autres choses qu'avec celles que représente la formule. En fait, par l'effet de la dissociation, de l'hydrolyse, les constituants de la combinaison chimique dissoute sont dans un rapport qui ne s'écarte pas trop de celui que l'on trouve dans un colloïde.

On doit limiter étroitement l'expression de combinaison chimique, à ce qui la concerne réellement; je vais m'exprimer à ce sujet.

Dans l'étude des réactions on s'efforce de partir de matières cristallisées et l'on cherche à obtenir des résultats cristallisés. Rien n'est plus redouté que la production de masses incristallisables. Car on ne tire rien de cela et leur formation a presque régulièrement comme suite l'abandon des expériences. A proprement parler, en s'en tenant strictement au sens scientifique, cela est admissible, car il y a des réactions suivies de la production de ces matières sur lesquelles on n'a aucune clarté puisque l'on s'est laissé arrêter par l'étude de semblables produits inutilisables. Malgré tout, il y a pour cela une raison sérieuse. La plupart des réactions ont lieu en solution, là où il n'y a plus rien de la matière primitive, comme je l'ai montré, mais bien tous les produits de sa décomposition. Comme ceux-ci réagissent isolément, quand plusieurs matières différentes sont en présence en dissolution, on ne peut ni rien voir de plus, ni rien supposer. Par contre, on peut produire, une fois la réaction terminée, aux dépens de la solution (spontanément ou par volatilisation, précipitation), une nouvelle substance qui, quand elle est cristallisée, montre toujours la même composition, même quand les réactifs varient dans leurs rapports dans des limites passablement étendues. Ces cristaux ne sont pas l'expression directe des rapports qui existent dans la solution. En effet, le cristal est la phase solide seulement, avec ses composants, pour un certain équilibre dans la solution, mais des matières étrangères peuvent venir le troubler d'autant plus que les composants sont variés dans la solution ou peuvent cristalliser isomorphiquement. Cette propriété éclective de la cristallisation rend possible la préparation des corps à l'état pur. Dans les cas généraux le cristal produit n'est l'expression de la réaction que tant que les limites, à l'intérieur desquelles les équations ont une valeur, n'ont pas été franchise. Mais le cas, où dans des réactions chimiques il se présente des corps qui ne cristallisent pas, est aussi possible et l'on doit rester bien pénétré de ceci. On peut des mêmes solutions obtenir des cristaux, de compositions très différentes, suivant la température, particulièrement lorsqu'il s'agit de sels doubles ou encore en précipitant par l'alcool. Quel est le cristal original parmi eux?

On doit d'après cela, séparer les substances obtenues à l'état cristallin des réactions dans lesquelles les cristaux prennent naissance, on doit faire une distinction encore plus nette, entre la combinaison chimique et le cristal. Nous sommes habitués, par l'abandon des rapports sur lesquels on discute aujourd'hui ce qui concerne les solutions, à ne considérer comme combinaison chimique rigoureuse que ce qui peut être cristallisé. C'est une limitation tout à fait arbitraire au moyen de laquelle on arrive à confondre deux choses (2).

Dans toute réaction chimique, il y a une équation entre deux énergies qui se trouvent à des potentiels différents ; jusqu'à ce que les deux potentiels soient devenus égaux, les différences de potentiel disparaissent. Avant tout, il est parfaitement égal de se représenter la chose, d'une manière ou d'une autre tant que l'on n'a devant les yeux que le phénomène fondamental, car on ne peut pas dire d'avance quelle représentation est la plus rigoureuse, et partant la plus appropriée. On peut conserver l'image de deux forces qui agissent l'une vis-à-vis de l'autre ou bien les propriétés positives ou négatives qui s'attirent, ou encore les représentations d'affinité, d'analogie, etc. On doit considérer seulement qu'en fait il se présente de nombreuses différences qui s'unissent suivant la nature de la réaction conjointement pour le travail chimique. Si celui-ci est nul le système doit être lié à des actions chimiques, comme lorsqu'il s'agit des gaz nobles ou de certaines substances comme la paraffine, $CO(AzH^2)^3(AzO^2)^3$ etc., qui sont connues comme ne réagissant pas ou ayant seulement des réactions très difficiles. Ici aussi l'absence de travail chimique dépend des circonstances extérieures, etc.

Pour une grossière approximation les valeurs de ces diverses forces ou de ces énergies, comme on les appelle, permettent de donner une représentation numérique. Mais la conclusion nécessaire que deux matières monovalentes correspondent à une substance divalente, que trois matières monovalentes ou que la somme d'une valence et de deux valences équivaut aux trois valences d'un corps trivalent n'est pas réelle, car nous avons la notion de valences partielles, de nombres de coordination. Les nombres donnant la valence ne se rapportent pas seulement aux propriétés chimiques, mais aux propriétés cristallines. Ils donnent seulement les limites à l'intérieur desquelles les éléments s'unissent chimiquement et peuvent cristalliser. En fait le sulfate de cuivre $CuSO^4$ n'existe que dans le cristal. Aussitôt que nous le dissolvons nous avons une réaction acide! Ceci nous apprend seulement que la valeur de l'acide est supérieure à celle de la base. Il en résulte que l'on doit prendre un autre rapport pour l'acide et la base qui s'égalisent dans leur valeur chimiques. On ne peut réellement neutraliser les solutions des métaux lourds, comme celles de $FeCl^3$, $AlCl^3$, etc., qui ont une réaction acide, en dissolvant des quantités subséquentes d'hydroxydes. On est arrivé à une égalité des valeurs chimiques, mais les composants ne se tiennent plus l'un à l'autre dans un rapport simple stoechiométrique. En faisant cristalliser la solution il se sépare des cristaux qui montrent ce rapport, mais qui donnent de nouveau une solution acide. Ces faits montrent une expression mesurable ; à l'équivalent ou à la valence correspond dans le travail chimique une valeur chimique en relation avec la quantité de courant et la tension. (La loi de Fa-

(1) R. P. van Calcar et C. A. Lobry de Bruyn. — *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique*, XXIII, **1904**, 218-223 ; Lobry de Bruyn et L. K. Wolff. — 155-168.
(2) F. Wald. — *Annalen der Naturphilos*, I, **1902**, 183-216, 470-472.

raday, les tensions de décomposition, les potentiels des électrodes, de réduction, d'oxydation en donnent l'expression). Cette valeur est en relation directe avec la tendance à l'ionisation, plus elle est petite et plus un complexe est stable, ce que j'exprimais auparavant en disant que les valeurs chimiques sont d'autant plus fixes dans une combinaison que la possibilité d'actions chimiques ultérieures est moindre.

MM. Abegg et Bodlaender [1] s'occupent de l'étude de ce point, dont ils espèrent tirer quelques éclaircissements.

Maintenant l'ordonnancement des particules d'une substance chimique dans un cristal n'est pas une expression de faits chimiques, mais bien un problème dans l'espace [2]. Ce sont seulement, et uniquement, les dimensions qui sont à considérer et non les valeurs des composants. D'après cela, il ne peut se trouver qu'un certain nombre de particules dans un cristal déterminé et la composition d'un cristal n'est pas réglée seulement par des influences chimiques. On peut considérer qu'il ne s'agit là que d'une sorte de jeu dans l'espace. Quelques substances rempliront l'espace entièrement, d'autres seulement jusqu'à suffisance; alors il restera des vides que d'autres particules pourront venir combler. Et ceci est un fait bien connu que certains cristaux se forment à l'état durable, avec un bel aspect, quand ils renferment de petites inclusions d'autres substances. Je rappellerai seulement le carbonate de soude, auquel s'est ajouté du sulfate, ainsi que des inclusions de l'eau-mère. Il semble donc qu'une seule et même substance fait voir de petites modifications décelables à l'analyse, dans le rapport des composants, suivant la manière dont elle a été produite dans l'eau même ; par exemple, si la cristallisation a été tranquille ou troublée, si elle a eu lieu à 50°, 20° ou 0°, ou bien s'il y a eu refroidissement rapide ou lent. Dans le sulfate de cuivre j'ai observé de pareils écarts par l'électrolyse, Hengsen [3] a obtenu aussi des résultats analogues. Les écarts s'élèvent de 2 à 5 $^0/_0$ du rapport moléculaire ; ainsi dans le sulfate de cuivre on trouve $Cu : SO^4 = 1{,}05 : 1$ au lieu de $1 : 1$.

Cette manière de voir se tient sur des pointes d'aiguilles et les nombres trouvés pour la *valeur chimique* ne sont pas des nombres simples comme les équivalents, mais ce sont aussi des fractions : il paraît aussi très plausible que des combinaisons avec des composants nombreux de sels complexes se comportent chimiquement autrement que des sels simples. Ceci explique aisément pourquoi dans certains composés complexes les propriétés chimiques d'un composant disparaissent complètement. Si la *valeur chimique* est équilibrée ou neutralisée, comme on peut le dire, le corps ne peut plus agir, c'est-à dire que seules les réactions qui ont une certaine valeur subsistent. En plaçant à ce point de vue le phénomène on peut s'expliquer que dans les séries très homologues (celles qui forment les sels également ionisés du premier groupe du système périodique), les propriétés vont en croissant ou en diminuant d'une manière continue. Car la valeur chimique de l'anion reste égale, mais il doit en venir une au cation qui apporte des modifications à cette propriété qui doit être proportionnelle à la somme des deux composants.

Le phénomène que, dans les solutions le rapport des composants n'a plus aucune valeur, s'observe d'une manière générale. Ceci posé, il n'y a plus à voir de particularité dans ce que des hydrosols montrent un rapport inaccoutumé. En récapitulant les nombres trouvés dans la littérature on trouve comme maximum environ 1 : 30-40 équivalents et on observe que ce sont les éléments plurivalents, les acides, etc. qui sont en question, aussi y-a-t-il des formules comme :

$$ClMe^{II}(15-20)\ ClMe^{III}(10-13)\ ClMe^{IV}(7-10)$$

$$NaX^{IV}(7-10)\ NaX^{III}(10-13)$$

qui ne font plus alors une impression trop effrayante. Chaque solution d'un sel hydrolysé montre de semblables nombres. Il est inaccoutumé, mais non étrange, que dans la circonstance cet élément constituant soit isolé alors qu'il se cache sous la quantité de ses compagnons. Ceux-ci étaient déjà là auparavant, on pouvait seulement les éloigner par osmose et arriver à une séparation que l'on ne peut obtenir dans d'autres cas. Mais ici aussi, il est possible de vérifier certains constituants, autant qu'ils sont à l'état d'ions : l'H' par l'inversion du sucre, OH' par catalyse de l'acétate de méthyle, tous les ions métalliques et de nombreux anions par des mesures de potentiel électrique, des substances actives optiquement par des déterminations polarimétriques.

Quand on parle donc de substances en solution aqueuse comme : $CuSO^4$, $FeCl^3$, Na^2SiO^2, $AlCl^3$, $Al(CH^3CO^2)^3$ en les appelant combinaisons chimiques, quoiqu'elles soient profondément modifiées et se trouvent elles-mêmes au milieu des produits de leur décomposition, comme dans le cas des hydrosols, on a logiquement le droit de dire que, entre les combinaisons colloïdales dans un hydrosol et les combinaisons d'un cristalloïde en solution, il n'y a pas de différence de nature, mais simplement de degré, puisqu'une combinaison avec les composants d'un hydrosol est inconnue dans ses valeurs d'équivalence. Je suis convaincu que l'on arrivera à leur préparation quand on voudra seulement l'essayer. Jusqu'ici on n'a fait aucun effort dans ce sens.

Que ceci puisse être obtenu dans tous les cas, ce n'est pas sûr, car on doit encore entreprendre d'autres recherches.

On parle de trois états d'agrégation de la matière : gazeux, liquide et solide et dans ce dernier on distingue les états amorphe et cristallin. Cette division n'est plus suffisante aujourd'hui, comme M. Schenk l'a montré, car des liquides peuvent manifester des propriétés optiques qui sont propres aux cristaux. On est donc obligé de reconnaître la division, établie en se basant sur l'état cristallin ou non

---

(1) *Zeits. anorg. Chem.*, XX, (**1899**), 453-499, et travaux plus récents.
(2) W. Spring. — *Rec. des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, XXIII, **1904**, 187-201.
(3) *Journ. prakt. Chem.*, LXIII, **1091**, 554-562.

cristallin, comme irrégulièrement appliquée aux autres états de la matière. On désigne depuis longtemps l'état non cristallin comme amorphe. On aurait donc à considérer des états amorphes et cristallins partout et à prendre comme règle que l'état cristallin appartient aux solides et l'état amorphe aux états liquide et gazeux.

En fondant un cristal il devient amorphe car les propriétés optiques s'évanouissent. En dissolvant un cristal l'état amorphe se produirait, mais cela n'est pas. En effet, on connaît des solutions polarisantes qui ne sont pas des exceptions, mais un phénomène régulier; il faut donc que la totalité ou une fraction soit restée cristalline. Si cette conclusion est juste, la détermination optique rend difficile de savoir si une solution est amorphe ou non. Mais l'on peut rendre une pareille solution inactive par addition d'une solution ayant une rotation inverse. Il s'agit donc de matières qui sont caractérisées parce fait qu'elles ne sont pas décomposées par l'eau qui les dissout, elles ne sont pas ionisées. Avec le sucre ceci est très net, les tartrates par contre sont ionisés, mais de telle sorte que le résidu d'acide tartrique reste comme anion. Les sels des métaux, optiquement indifférents, subissent, comme on l'a montré, des modifications très profondes, de telle sorte que l'on ne peut admettre que leurs propriétés cristallines se soient conservées.

Il y a 70 ans que J. Nep. Fuchs [1] a montré que l'on est autorisé, et même contraint, à supposer d'une manière générale l'état amorphe comme celui suivant lequel les réactions chimiques ont lieu. Car seulement on ne pourrait se représenter comment un cristalloïde peut se transformer en un autre de composition différente ; il devrait y avoir un état non cristallin intermédiaire et de celui-ci on passerait à un nouvel état cristallin. Cette manière de voir peut être admise, d'autant plus, que dans beaucoup de cas dans toutes sortes de réactions il se produit des précipités amorphes, gélatineux, sableux, etc., qui deviennent ensuite cristallins plus ou moins vite. L'état amorphe est donc instable ou métastable, l'état cristallin stable, mais seulement quand tous deux ont la même composition. Car autrement on a à faire à un processus cristallin exceptionnel dans lequel un autre corps se produit.

En ce qui nous concerne voici le point important, l'état amorphe n'exerce pas une pression dans l'espace comme l'état cristallin, car les dimensions des particules ne sont pas prises en considération. On peut s'attendre là-dessus à toute combinaison concevable car la variété n'a pas de limites.

Ceci amènerait le chaos, si des propriétés particulières, individuelles pour chaque corps, n'avaient pas été mises en évidence, notamment pour ceux dont les valeurs chimiques opposées s'égalisent totalement ou de la manière la plus favorable. Ce point a été établi par des exemples précédemment, quand Na rend neutre 15 molécules de SiO^2 ou que Cl équilibre 30 équivalents environ de Fe $(OH)^3$. Naturellement dans ce processus plusieurs composants peuvent intervenir, plusieurs degrés peuvent prendre naissance, il ne s'agit donc plus de réaction neutre comme la nature des composants l'exige directement.

Ce que je nomme valeur chimique n'est pas encore une expression bien ferme ; on n'en connaît que quelques côtés, c'est ce que les solutions nous montrent le plus nettement. Mais la manière dont s'exerce l'action du dissolvant, nous ne le savons pas encore, on ne connaît que les résultats montrés par les phénomènes de la dissociation. Oui, un dissolvant paraît à ce sujet inutile. La fusion des chlorures métalliques forme des ions, par exemple, ils sont donc dissociés. L'hypothèse que la matière elle-même est son dissolvant ou qu'elle se dissocie est seulement une manière d'envisager le phénomène et non de l'expliquer. Mais les corps fondus sont amorphes, la force qui régit l'espace est donc disparue, la valeur chimique peut donc, aussi bien que dans les solutions amorphes, se manifester et l'on doit s'attendre à des phénomènes identiques. Il s'en suit donc que les ions ne se produisent pas dans la solution mais qu'ils existent dans le cristal, dans lequel ils se trouvent à côté de parties non dissociées auxquelles ils ne sont pas liés chimiquement, sans pouvoir être vus, le tout se tenant par suite de la force qui préside à l'ordonnancement interne.

Les colloïdes maintenant *sols* et *gels*, sont les types répresentant les matières amorphes. Tous les rapports des composants peuvent exister en eux, mais quelques-uns d'entre eux sont plus manifestes, principalement :

I. Le rapport stœchiométrique, dans lequel la substance peut cristalliser ; on devra rechercher.
II. le rapport qui provoque la neutralité chimique ;
III. le rapport qui permet d'obtenir de vraies solutions ;
IV. celui avec lequel a lieu l'état de *sol* ;
V. celui dans lequel il se forme à partir du *gel* — tous deux ne sont pas identiques — et,
VI. celui dans lequel l'état de *gel* est encore possible ;

Observe-t-on ces six cas, c'est ce qu'il est naturel de se demander, mais on peut les prendre pour exemples et en attendant on aura un point d'appui pour des recherches.

Cette manière de voir permet de se rendre compte des hautes teneurs [2] en métal des colloïdes observées, par exemple, par M. Paal. En effet tant que les métaux [3] sont amorphes, ils possèdent les propriétés des liquides amorphes. Dans ceux-ci on sait qu'il y a des propriétés limitées relatives à leur pouvoir de se mélanger ou non. Dans ces colloïdes le métal serait donc à considérer comme un liquide et les substances accessoires mélangées modifieraient la transformation à l'état cristallin ou solide, là aussi leur solubilité dans l'eau après évaporation. Les métaux passent d'ailleurs très facilement à l'état amorphe. Le polissage d'un métal l'amène à un point tel que la couche polie se trouve en une sorte d'état liquide, comme le montrent de nouvelles études [4].

---

(1) Schweigger-Seidel. — *Neues Jahrbuch der Chemie und Physik,* VII, **1833**, 418-434.
(2) Chassevant. — *Bull. soc. chim.*, [3], XXXI, **1904**, 6-11, *C. R*, **1904**, I, 500.
(3) Cholodnyi. — *Journ. Russ. phys. chem. Ges.*, XXXV, [2], **1903**, 585-601.
(4) G. T. Beilby. — *C. R.*, **1903**, II, 782.

Les connaissances dans ce domaine sont encore éparpillées, mais il semble que ces métaux, qui donnent des *sols* de haute concentration, appartiennent à ceux qui donnent le meilleur polissage comme l'argent, l'or, le fer, le cuivre, tandis que ceux qui ne se polissent pas : bismuth, cadmium, antimoine, etc., ne donnent des *sols* que difficilement. La proposition ne peut se retourner car le nickel qui peut bien se polir ne donne vraisemblablement pas de sol à haute concentration.

Il y a maintenant un obstacle auquel ma conception des *sols*, comme combinaisons amorphes chimiques vient se heurter, ce sont les solutions métalliques de Bredig (1).

Pour leur obtention Bredig emploie la flamme de l'arc, sous l'eau, entre deux électrodes de métal pur. La cathode se volatilise et des flocons se répandent dans la liqueur, qui enfin renferme un hydrosol du métal employé à haute concentration. Ici, il ne peut y avoir aucune impureté provenant du milieu, partant pas de sels. C'est ce que je pensais d'abord, jusqu'à ce que j'ai vu la chose de plus près.

Ce qu'il faut dire de l'eau pure je l'ai déjà énoncé. L'eau de Bredig se trouve dans un cristallisoir de verre à l'air, elle renferme donc des impuretés. Les métaux purs que l'on connait doivent être fondus, ils sont donc en contact avec des gaz et absorbent ces gaz comme l'a montré une étude ultérieure. Ils renferment donc du carbone. Les électrodes doivent être maniées, en contact avec les mains, elles prennent donc de petites quantités de matières minérales et aussi des matières organiques aptes à former des sols. Maintenant quand arrive le courant, il pulvérise la cathode non seulement mais il électrolyse l'eau, conduit les alcalis à la cathode, oxyde les matières organiques, etc. En outre, l'eau renferme de l'oxygène et de l'azote qui donnent déjà avec de moindres tensions des acides azotés (Davy) (2) ; leur formation dans la flamme de l'arc est d'autant plus sûre. Cette trace d'acide ne précipite pas éventuellement le *sol* alcalin, comme on pourrait le penser, mais par suite de son caractère amphotère, ils restent tous deux côte à côte en solution. Ce ne sont pas uniquement des spéculations. En effet, Bredig indique lui-même que dans ses hydrosols métalliques des champignons se forment et se développent. Ceux-ci consomment un aliment dans lequel des sels se trouvent à côté d'une substance organique. Plus tard, les *sols* deviennent plus résistants quand ils renferment de petites quantités d'alcalis. Ils ne se laissent pas complètement précipiter par les acides, dans le *sol* de platine, il peut rester jusqu'à 30 % en solution. De là, il découle que, comme je le proclamais, le sol existe comme sel alcalin et comme combinaison d'acide, car ce dernier sel n'est pas précipité par les acides. Dans le sol de platine, Bredig a trouvé en moyenne 0,0974 gr. de platine par litre au plus 0,15 gr. ; en supposant le platine tétravalent on calcule que pour l'équivalent d'alcali il y a 30 équivalents de colloïde, en moyenne ; il calcule enfin tout par rapport au sodium, ce qui doit donner une valeur trop élevée, alors comme une partie du platine est maintenue par l'acide à l'état de *sol*, il suffirait de seulement 1,2 mgr. au plus 2,0 mgr. de sodium par litre pour former le sol, valeurs qui sont sûrement beaucoup trop élevées. On peut sans inquiétude supposer dans l'eau ces petites quantités.

Ces *sols* métalliques s'ajoutent d'ailleurs aux autres et de ceux de M. Paal, dans lesquels plusieurs centièmes des corps formant les sols ont été montrés analytiquement, jusqu'à ceux de Bredig, dans lesquels on ne peut presque plus les déceler, il y a un passage continu.

De tout cela on peut en conséquence déduire jusqu'à la recette d'après laquelle on peut former les hydrosols. On prend les éléments sans caractères acides ou basiques prononcés à l'état amorphe, sous lequel ils s'offrent comme constituants des *sols* : petites quantités d'alcalis, d'acides monobasiques, particulièrement de matières organiques, surtout contenant des hydroxyles (comme les alcools, oxacides, etc.), de l'urée et ses dérivés, d'autres colloïdes ou produits de leur désorganisation (albumine, colle, cellulose, mucosités), aussi bien isolés que nombreux, ce qui est mieux encore. On n'est donc plus obligé de montrer les hydrosols, mais on peut les former systématiquement.

Il y a encore une question qui doit être enfin expliquée, comment des particules solides peuvent-elles rester en suspension dans la liqueur sans tomber au fond, comme cela se voit dans les hydrosols. Dans d'autres cas, par exemple avec le sulfate de baryum, même à l'état de division où il passe à travers le filtre, la liqueur s'éclaircit.

J'ai montré que dans tous les cas examinés avec certitude l'état de sol dépend de la présence de matières formant les *sols*, c'est-à-dire de traces d'alcalis, d'acides minéraux, d'acides organiques, etc. Leur élimination amène la production d'un *gel*, c'est-à-dire la séparation de leurs particules dans la liqueur.

Il est aussi certain que dans l'état de sol il y a un système hétérogène, comme je l'ai dit, des particules solides amorphes dans une solution liquide. Les particules flottent sans se réunir et d'après l'hypothèse générale c'est un phénomène, soit dû à une action de surface (4), soit de nature électrique.

Le *sol* maintenant, comme je le suppose, qu'il soit anion ou cation, ou amphotère, porte une charge électrique, de même les corps formant le *sol* en ont une semblable, mais de signe opposé, ensuite le phénomène du flottement, s'il est lié à la présence des corps formant le *sol*, doit se tenir en rapport avec ces charges, c'est-à-dire avec la différence de potentiel entre le colloïde et la liqueur.

Maintenant le phénomène de Lippmann apprend, par la tension de surface entre le mercure et l'acide sulfurique, à connaître l'attraction entre les deux surfaces et leurs charges; Ostwald a montré que par une charge déterminée la tension superficielle du mercure atteint un maximum. Bredig en a déduit que lors de l'obtention de ce maximum, il y a une formation de flocons qui se produit des deux côtés.

---

(1) *Anorg. Fermente. Habilitationschrift*, Leipzig, **1901**.
(2) Ostwald. — *Elektrochemie*, **1896**, 196.
(3) Les *sols* émigrent à l'anode.
(4) Donnan. — *Zeits. phys. Chem.*, XLVI, **1903**, 197-212, *C. R.*, **1904**, I, 491.
(5) Bredig. — *Anorg. Fermente*, 14.
(6) Hardy. — *Loc. cit.*, 387.
(7) *Anorg. Fermente*, 1901.

En reportant cette observation à propos du phénomène que, avec des rapports si extraordinaires des corps formant le sol (en petite quantité par rapport au colloïde), les particules peuvent flotter, on pourrait conclure que, ici, les tensions superficielles du colloïde et de la liqueur sont devenues égales.

Les solutions ont-elles des tensions superficielles inégales, il se forme alors deux phases avec une surface de séparation, comme lors de l'éther avec l'eau. Si la tension superficielle est la même, elles forment une surface commune, le système devient homogène. Avec un colloïde ceci n'est pas possible, car une seule phase est solide, elle ne peut donc pas se mêler avec l'autre. Mais par suite de l'égalité des tensions superficielles chaque différence cesse dans l'entourage, la particule arrive à un état que l'on doit rapporter à celui d'une particule liquide à l'intérieur de ce liquide. On a ici alors l'analogue des vraies solutions. Dans celles-ci les particules se trouvent à l'intérieur du volume de la solution comme à l'état gazeux, de sorte que les lois des gaz peuvent être employées. Tous les deux, le gaz comme la solution, n'ont point de tension superficielle l'un vis-à-vis de l'autre et de là, une surface commune, parce que le gaz peut en former une. Survient-il une modification, il se produit deux phases, par exemple un gaz s'échappe là où il formait une surface propre, à l'état de bulles. Le corps solide doit rester flotter dans la solution, parce qu'il ne peut avoir une surface commune, dans un état pareil à celui d'une vraie solution, mais il ne peut naturellement agir par osmose, c'est-à-dire suivant la loi des gaz, parce que ce n'est pas un gaz (1).

Le passage à l'état de *gel* est donc lié à ce qu'il se produit de nouveau une différence de tension superficielle quand les corps formant le sol ont été éliminés et qu'alors la charge a été modifiée. Les non-électrolytes ne peuvent avoir une influence (2). La formation du *gel* montre donc la disparition de cette différence. Dans les particules du *sol*, ne pouvant agir osmotiquement, mais étant électriquement actifs on aurait à considérer des ions solides, en présence des ions ordinaires gazeux.

Comme conséquence logique on déduisait que toutes les précipitations spontanées, comme on en remarque avec les cristalloïdes, reposent sur des différences de tension superficielles. D'un autre côté la solution survient lors de l'égalité de celles-ci. La dissociation serait un moyen d'occasionner cette égalité et en fait non seulement toutes les valeurs du potentiel dans les solutions sont variables avec les conditions (3) (concentration, température), mais aussitôt que la dissociation s'est suffisamment limitée, par concentration, addition, etc., les surfaces se reforment et le corps se précipite.

Il serait fortement à désirer que l'on soit amené à faire des mesures de potentiel à propos des colloïdes afin d'avoir un point de repère pour la valeur des charges qu'ils supportent.

Je mentionnais au début que l'on ne connaît pas de gaz cristallisés. Les vues développées permettraient de les supposer ainsi dans les solutions optiquement actives comme dans celles des sucres. Théoriquement les particules dissoutes de sucre se comportent comme si elles étaient à l'état de gaz et, en même temps, elles ne sont pas pratiquement non dissociées, c'est dire qu'elles sont restées essentiellement intactes.

Comme conclusion la question doit être étendue, d'après la valeur de mes conceptions ; à ce sujet, je veux prendre position.

I. Comme on vient de le voir, j'ai cherché dans un aperçu général à réunir des faits envisagés à un point de vue unique. Pour une pareille entreprise on doit d'abord faire ressortir l'unité, montrer ensuite les différences, donc faire une abstraction. Je sais d'ailleurs très bien qu'un certain nombre de faits peuvent m'être opposés, faits que je ne pourrai peut-être pas tout d'abord faire entrer dans le cadre de mes vues. Mais ces cas seront pour moi d'une valeur particulière, parce que leur confirmation ultérieure viendra justifier ma manière de voir, la consolider ou la compléter. Les faits que l'on trouve dans la littérature, tirés d'après des vues différentes, contiennent naturellement diverses lacunes en ce qui concerne l'observation de ces nouveaux points de vue, qui pourront trouver confirmation dans des travaux futurs ou dans mes recherches et seront complétés.

II. Dans toutes circonstances ma preuve, que dans les colloïdes les cendres (impuretés) jouent un rôle important et sont des composants de constitution, conservera sa valeur.

III. La manière dont j'envisage l'attraction entre colloïdes et produits d'ionisation dans les solutions, fournira l'occasion de tirer des conclusions sur l'état des solutions. Principalement en établissant qu'à côté l'un de l'autre, dans une même solution, des alcalis et des sels acides et du même radical peuvent exister, on pourra s'engager avec fruit dans cette direction.

IV. Toutes mes vues ont été tirées du fond d'études que j'ai trouvé devant moi. De là toutes mes conclusions peuvent être prouvées par l'expérience. Ce que l'on doit demander particulièrement à une théorie c'est qu'elle donne aux recherches ultérieures une voie déterminée.

V. Je n'ai pas craint de tirer des conséquences de mes théories et de les pousser plus avant. En effet, la faiblesse des hypothèses se montre de suite, lorsqu'en généralisant les conclusions, par plus ou moins d'extrapolation, elles conduisent à des impossibilités. Alors seulement, on doit entreprendre des recherches expérimentales.

Qu'il puisse rester maintenant peu de chose de tout ceci ou que beaucoup de mes points de vue subsistent dont on pourra tirer parti dans l'état actuel et qui seront l'occasion de nouvelles recherches, si mes vues n'ont conduit qu'à des conclusions éphémères, mes conceptions donneront au moins une incitation à de nombreuses recherches expérimentales. Ces considérations n'auront alors pas été inutiles.

---

(1) Voir Graham. — *Loc. cit.*, 183.
(2) Freundlich. — *Zeits. phys. Chem.*, XLIV, 1903, 136.
(3) La précipitation de SO^4 par $BaCl^2$ fortement concentré se fait à l'état de sol.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Les *Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning* offrent à leur clientèle, sous le nom de *flavophosphines*, une série de nouveaux colorants basiques fournissant toutes les nuances du jaune d'or transparent à l'orangé vif. Ces colorants s'emploient, de la manière habituelle, sur coton mordancé au tanin et à l'émétique.

S'il s'agit d'obtenir des nuances spécialement résistantes au foulon et aux acides, on fera bien de remettre la marchandise teinte sur le bain de tanin, de l'y manœuvrer une demi-heure de 40 à 50° et de la passer ensuite après l'avoir exprimée légèrement, mais sans la laver, dans le bain d'émétique, puis de laver et sécher. Les flavophosphines montent très également et peuvent être employées pour des mélanges.

Les teintures sont solides au lavage, au foulon et au bouillon acide ; la solidité à la lumière est bonne.

D'autres colorants jaunes et oranges, livrés par la même maison, sont les *Jaunes thiogène GG* et *G* et les *Orangés thiogène OG, RG, RR*. Ces nouvelles couleurs rentrent dans la catégorie des colorants au soufre. Ils s'employent par la méthode habituelle et déjà décrite dans ces *Revues*, en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin.

Le jaune thiogène G donne un jaune légèrement rougeâtre, tandis que la marque GG se distingue par sa nuance verdâtre ; les deux marques sont facilement solubles et égalisent bien. Elles sont recommandées par les fabricants pour la teinture des fibres végétales sous leurs diverses formes, en bourre, en cannettes, en bobines, en chaîne, en filés et en pièces. Elles unissent très bien et permettent d'obtenir tous les tons jaunes depuis le crème le plus clair jusqu'au vieil or foncé. Il faut éviter, pour leur teinture, l'emploi de parties en cuivre ou en laiton aux appareils de teintures.

Les *orangés thiogène OG, RG et RR* font suite à l'orangé thiogène R et aux bruns thiogène qui peuvent être nuancés avec ces nouveaux produits à volonté vers le jaune ou vers le rouge. Ils unissent très bien et sont très appropriés à la teinture en pièces ; on peut également les employer pour la teinture sur appareils mécaniques de toute construction, car leur solubilité est parfaite.

Un nouveau rouge écarlate pour laine, solide au foulon, a été introduit dans le commerce par la même maison, sous deux concentrations différentes et sous les noms d'*Ecarlates foulon 4RO* et *4R conc.* On emploie ces colorants en bain légèrement acide. La teinture directe possède une excellente solidité au lavage et au foulon, solidité qui peut encore être augmentée par un traitement ultérieur au fluorure de chrome ou au bichromate. La nuance obtenue avec ces colorants est belle, elle est pure et possède un reflet bleu qui la rapproche beaucoup des nuances obtenues avec la cochenille.

Les *Farbwerke Höchst* fabriquent toute une série de *colorants en pâte pour laques* qu'elles livrent sous les dénominations de *Chlorine pour pigments GG, Jaune de chrome pour pigments L, Orangé pour pigments R, Rouge pour pigments G, Pourpre pour pigments A.*

La *Chlorine pour pigments GG* est un beau jaune verdâtre qui fournit des laques absolument solides à l'eau, à la chaux et à l'alcool. Elle peut servir à la préparation de laques pour la lithographie, l'imprimerie, la peinture, les papiers peints ou couchés. On l'emploiera, soit seule, soit en mélange avec d'autres colorants ; en mélange avec le jaune naphtol, par exemple, on obtient de très belles laques.

Le *Jaune de chrome pour pigments L* est surtout recommandé pour la préparation de laques non vénéneuses devant remplacer les jaunes de chrome. *L'Orangé pour pigments R* est un très bel orangé. Le *Rouge pour pigments G*, analogue à la marque B, est d'un ton plus jaunâtre et d'une meilleure solidité à la lumière. Enfin, la *Pourpre pour pigments A* donne des laques rouges très bleutées conservant ce ton bleuté même quand on les coupe avec du blanc. Les laques préparées avec ce colorant sont absolument solides à l'eau et à la chaux, elles résistent bien à l'action de la lumière. La précipitation de ces colorants se fait avec les produits habituellement employés, le chlorure de baryum, le chlorure de calcium, le sulfate d'alumine, etc. On suspend le colorant dans l'eau froide et l'on précipite à froid, en remuant bien, où l'on broye le colorant directement avec une base appropriée dans un moulin *ad hoc*.

Signalons, de la même maison, un petit carnet d'échantillons dans lequel sont réunies quel-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, **1904**, p. 566.

ques nuances que l'on peut obtenir sur pièces avec le *Bleu thiogène B*; ce carnet renferme également les indications nécessaires concernant le procédé de teinture.

La *Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant Jean-Rod.-Geigy* a entrepris la fabrication de deux nouveaux colorants appartenant à la série de ses couleurs « Eclipse », la *Phosphine Eclipse R conc.* et le *Brun Eclipse V*. Les nuances obtenues avec ces colorants possèdent, de même que celles des autres couleurs de cette classe, une grande solidité au lavage, au foulon, au fer chaud et à l'acide sulfurique. Leur dissolution n'exige pas absolument une addition de sulfure de sodium, on peut donc teindre, d'après le mode d'emploi général, en bain additionné de 5 $^0/_0$ de soude Solvay, 2 à 5 $^0/_0$ de sulfure de sodium cristallisé et de sulfite de soude ou de sel de cuivre, dont la quantité varie selon l'intensité de la nuance. Un traitement au sulfate de cuivre et au bichromate rend les nuances encore plus solides aux effets de la lumière et du savon bouillant.

Nous signalerons, de la même maison, un intéressant carnet d'échantillons renfermant les nuances variées que l'on peut obtenir *sur filés de laine*, avec les *couleurs Erio au chrome*. On emploie ces couleurs en ajoutant au bain de teinture renfermant la quantité nécessaire de colorant préalablement dissous dans l'eau, 10 $^0/_0$ de sulfate de soude et 5 à 10 $^0/_0$ d'acide acétique, on entre à 50°, on monte lentement jusqu'au bouillon et on teint environ 1 heure à cette température. On laisse refroidir le bain jusqu'à environ 75°, on ajoute 1/2 à 2 $^0/_0$ de bichromate de potasse dissous dans l'eau, on monte jusqu'au bouillon et on manœuvre encore une demi-heure, puis on lave bien.

Les bains ne s'épuisent pas entièrement, mais il faut veiller à ce qu'ils soient épuisés autant que possible avant que le bichromate y soit ajouté. Une addition d'acide sulfurique, afin de hâter l'épuisement, n'est pas recommandable.

Les fabricants recommandent spécialement pour l'Erio-olive au chrome G d'éviter l'emploi de chaudières en cuivre dans lesquelles la nuance devient plus claire et plus jaune.

Les couleurs Erio forment une série comprenant le Jaune, le Brun, le Bordeaux, le Violet et l'Olive. Elles sont particulièrement recommandées pour l'application grand teint sur laine en cuve ou sur appareils. Les nuances obtenues sont solides aux alcalis, aux acides, au frottement et se maintiennent très bien au foulon et à la lumière.

Le *Jaune lumière solide 2G* est un nouveau colorant des *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer et C°* dont la nuance tient le milieu entre les marques G et 3G. Il est recommandé pour les mélanges et pour obtenir des nuances foncées sur tissus et sur fils lorsqu'on attache plus d'importance à la solidité à la lumière qu'à la solidité au lavage et au foulon. On teint la laine avec ce produit en bain additionné de 10 $^0/_0$ de sel de Glauber et de 5 $^0/_0$ d'acide sulfurique en faisant bouillir pendant 1 heure. On recommande aussi le jaune-lumière solide 2G pour la fabrication des laques.

L'*Orange RO* et l'*Orange solide à la lumière G* sont deux colorants pour laine fabriqués par la même maison et recommandés comme égalisant bien. On les emploie en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique ou de préparation au bitartrate. L'*Orange RO* fournit un bel orange rouge et se prête bien aux mélanges. Il est recommandé pour la teinture des marchandises en pièces et en fils pour lesquelles on n'exige pas la solidité au foulon mais bien plutôt une bonne pénétration et un rapide unisson.

L'*Orange solide à la lumière G* est, comme son nom l'indique, spécialement solide à la lumière ; sa nuance est passablement plus jaune que celle de l'orange RO. Il est recommandé par les fabricants pour la teinture des articles mode en combinaison avec l'alizarine-saphirol, l'alizarine-astrol, le jaune solide à la lumière et l'azofuchsine.

Les *Ecarlates brillants diazoïques G, B, 3B et 6B extra* sont des colorants rouge vif pour coton qui, tout en étant d'un emploi relativement facile, sont solides au lavage et aux acides. On emploie ces nouveaux produits en suivant le même procédé que pour les autres colorants diazotables, c'est-à-dire par diazotation et développement. Ils fournissent, avec le développateur A. de très jolies nuances brillantes variant comme reflet, du jaune au bleu. Ces écarlates possèdent une bonne solidité aux acides, au lavage et au chlore, leur résistance à la lumière est plus forte que celle du rouge de primuline. Ces propriétés les font recommander spécialement dans le tissage en couleur pour les étoffes de tabliers, de chemises et de blouses ainsi que pour les étoffes pour lits et matelas.

La *Rhodamine 4G* est un colorant rose à nuance bleuâtre qui teint, en une nuance très pure, le coton en pièces ou en fils mordancé au tanin, et qui fournit, sur soie naturelle et artificielle, des teintures fortement fluorescentes.

Le *Brun anthracène acide G* est un nouveau colorant au chrome qui égalise très bien et donne une nuance plus nourrie et plus jaune que l'ancienne marque R. Les teintures sont solides au lavage, au foulon et à la lumière, elles deviennent un peu moins foncées et plus jaunes au décatissage. On teint en bain additionné de 3 $^0/_0$ d'acide acétique et 10 $^0/_0$ de sel de Glauber en entrant à 60°, on mène lentement à l'ébullition que l'on maintient pendant 1/2 heure, puis on

ajoute 2 % de préparation de bitartrate et, après que le bain est épuisé, on fait encore bouillir pendant 40 minutes après avoir ajouté 2 % de bichromate de potasse. Les fabricants recommandent de ne pas ajouter plus de 2 % de la préparation de bitartrate ou 1 % d'acide sulfurique, car l'on obtient des teintures moins nourries dans des bains trop acides.

Le *Violet cristallisé P* est un nouveau violet de méthyle dont les *Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer et C°* ont entrepris la fabrication. On l'emploie sur soie, laine et coton, par les mêmes procédés que les anciens violets, mais il présente l'avantage de ne pas s'agglomérer par une longue exposition en magasin ou par l'action de l'air humide. Ce produit est livré en poudre fine.

Le *Violet azoïque acide AL*, de la même maison, est un nouveau colorant pour laine que l'on emploie en bain additionné de sel de Glauber et d'acide sulfurique ou de préparation de bitartrate. Sa solubilité est bonne de même que son pouvoir égalisant et la solidité au lavage, aux acides et à la transpiration. Il est principalement recommandé pour les mélanges dans le but d'obtenir des bleus marine ou des nuances foncées sur fils ou sur pièces.

Le *Bleu brillant pour laine G extra* de la même maison est un nouveau colorant acide pour laine que l'on emploie en bain additionné de 10 % de sel de Glauber et de 3 à 5 % d'acide sulfurique. Il se dissout très facilement, égalise bien et donne un bleu vif résistant aux alcalis, au lavage, au soufre et à la transpiration.

Le *Bleu katigène B* rentre dans la série des colorants au soufre, on l'emploie pour la teinture du coton par la méthode habituelle, il égalise bien et il est recommandé pour la production des nuances bleu foncé solides ainsi que pour les mélanges avec les autres colorants de la même série.

Il en est de même de l'*Indigo-katigène CL* dont, la nuance est un peu plus verdâtre que celle de l'indigo et de l'indigo-katigène B et qui est recommandé à cause de sa solidité envers le chlore et de la facilité avec laquelle il égalise. Sous le nom de *Vert katigène 2BX* la même maison fabrique un colorant au soufre dont la nuance est plus vive et plus jaune que celle de la marque 2 B.

Une autre matière colorante rentrant dans la série des cyanines, est le *Vert alizarine-cyanine 3G* en pâte que l'on emploie sur laine en un ou deux bains. On teindra, par exemple, dans un bain renfermant 10 % de colorant en pâte, 10 % de sel de Glauber et 5 % d'acide acétique, on entre à 50° puis on monte lentement à l'ébullition, il est bon d'introduire l'acide acétique en deux fois. On traite ensuite par une solution de bichromate de potasse à 2 % ou bien on mordance la laine dans un bain renfermant 3 % de bichromate et 2,5 % de crème de tartre, on teint avec 10 % de colorant en pâte et 5 % d'acide acétique.

Le *Noir Diamant P2B* est une nouvelle marque de cette série de colorants qui fournit une nuance se rapprochant beaucoup dans les tons foncés de celle du noir de campêche, on ajoute au bain de teinture 2.5 % d'acide acétique et l'on monte au bouillon que l'on maintient 20 minutes, on ajoute 2.5 % d'acide sulfurique, on fait bouillir 20 minutes et on laisse tirer pendant une demi heure sans vapeur, on teint ensuite au bouillon 25 à 30 minutes avec une solution de bichromate à 2,5 % ; si l'on teint dans le cuivre, il est bon d'ajouter un quart de gramme de sulfocyanure d'ammonium par litre de bain.

L'*Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation* présente à sa clientèle sous le nom de *Vert au soufre G extra* un nouveau colorant au soufre, qui fournit, sans traitement spécial et par la méthode habituelle de teinture de ces colorants, des nuances remarquables par leur beauté et leur solidité. Il convient également pour la production de tons mode pour toile fantaisie. Le vert au soufre G extra donne une nuance vive qui rendra le plus souvent inutile un remontage aux couleurs basiques, cependant le remontage peut se faire facilement en bain neuf additionné d'acide acétique. En teinture directe il résiste bien au lavage, au frottement, aux alcalis, à la transpiration, aux bains acides de teinture ainsi qu'aux acides organiques. L'exposition au grand air fait bleuir la nuance.

Les *Bleus solides au chrome B, 4B, 4BA et 6BA*, sont des nouveaux colorants pour laine qui fournissent par teinture directe en bain acide des tons rouges, mais par un traitement aux sels de chrome, qui se pratique dans le bain de teinture même, des nuances bleues douées d'une excellente solidité à la lumière et d'une assez bonne solidité au foulon. Les Bleus solides au chrome offrent principalement de l'intérêt pour la teinture des tissus, néanmoins comme leur solidité au foulon peut suffire dans la plupart des cas, il est possible de les employer aussi pour la teinture de la laine en bourre, en ruban peigné, en fil.

On teint une heure au bouillon en bain additionné de 10 % de sulfate de soude à 3 et 4 % d'acide sulfurique, le bain s'épuise presque complètement. On ajoute alors suivant l'intensité de la teinture 1 à 3 % de bichromate de potasse et on fait bouillir encore 1 heure. Une addition d'acide lactique au bain de chromatage augmente la solidité au foulon. On peut nuancer avec des colorants résistant à l'acide chromique tels que le vert solide de Guinée B, le Bleu Carmin V, le Jaune azo-acide, le violet de Guinée B, etc. Si l'on opère dans des cuves ou appareils

en cuivre, on obtient des nuances un peu plus rougeâtres que lorsqu'on teint dans des cuves en bois.

Les *Indocyanines BF et 2R* sont deux nouveaux colorants pour laine destinés à compléter la marque B déjà connue ; la marque BF donne des tons plus purs et plus brillants que la marque B et la marque 2R est sensiblement plus rougeâtre que les deux autres. Elles donnent des nuances bien unies d'une remarquable solidité à la lumière, au décatissage et aux alcalis. Elles sont spécialement recommandées pour la grande draperie, mais conviennent aussi à la teinture de la laine en rubans et en fils, à la teinture en appareils, ainsi que pour le nuançage des « métachromes couleurs ».

Voici la recette de teinture indiquée par les fabricants. Les Indocyanines BF et 2R tirent déjà sur la fibre sans aucune addition à la dissolution du colorant. Pour éviter les effets fâcheux d'une eau calcaire sur la laine et pour faire tirer convenablement le colorant en nuances foncées il est bon d'ajouter :

15 % d'acétate d'ammoniaque liquide à 30 %
ou bien 5 » de sulfate d'ammoniaque cristallisé.

et de faire bouillir le bain. Si l'eau est très alcaline on peut plus avantageusement la neutraliser avec de l'acide acétique, mais il faut en éviter un excès. On ajoute alors le colorant dissous préalablement dans l'eau bouillante, on fait bouillir de nouveau, puis on arrête la vapeur pour entrer la laine. Comme les Indocyanines tirent moins bien à une température inférieure, on porte à l'ébullition que l'on maintient tout le temps de l'opération. Le bain ne s'épuise pas complètement; La marque 2R se comporte comme la marque B, mais la marque BF tire un peu mieux. Dans le cas de nuances foncées, il reste dans le bain environ 10 % de colorant, de sorte qu'il est avantageux de le conserver pour une nouvelle opération. Il suffit alors pour chaque nouvelle partie de laine d'ajouter la moitié des quantités de sulfate ou d'acétate indiquées ci-dessus. Si le bain ne doit pas servir de nouveau, on le refroidit vers la fin de l'opération avec de l'eau froide et on ajoute 2 à 3 % d'acide acétique bien dilué.

La propreté parfaite de la laine est un des points les plus importants pour l'unisson de la nuance. Dans le doute il est bon de passer les pièces dans un bain contenant 1 % de bichromate de potasse et 1/2 % d'acide sulfurique. On lave bien et on teint alors avec addition de 10 % environ de sulfate de soude. Les traitements aux sels métalliques n'ont pas grande influence sur les Indocyanines ; il n'y a guère qu'un traitement au bichromate de potasse et à l'acide lactique, additionnés d'acide sulfurique qui modifie sensiblement la nuance ; elle s'éclaircit et prend un ton plus rougeâtre. En même temps la solidité à l'eau, au lavage et au foulon s'améliore.

Une teinture d'indocyanine B traitée avec

2 % d'acide lactique.		pour 4 % de colorant
1 » de bichromate de potasse		
1 » d'acide sulfurique.		

prendra la même nuance qu'une teinture d'indocyanine 2R. Mais un traitement plus énergique fait virer la nuance de plus en plus au rouge et finit par détruire le colorant.

Les indocyanines ne conviennent pas pour les remontages en bain acide, car alors elles dégorgent fortement sur le blanc. Pour le nuançage on peut employer tous les colorants qui tirent en bain neutre ou légèrement acide : Mandarine, Rouge pour drap, Noir pour laine GR, Nérol, Violet de Guinée, Bleu carmin, etc.

Sous le nom d'*Ortho-cyanine* R, B, 6G, d'*Ortho-cerise B* et d'*Ortho-noir 3B* l'*Actien Gesellschaft für Anilinfabrikation* présente à sa clientèle de nouveaux colorants pour laine qui, teints en bain acide, donnent des nuances douées d'une extraordinaire solidité à la lumière. On teint avec addition de 25 % de sulfate de soude crist, et 4 % d'acide sulfurique ; on entre la laine dans le bain vers 60°, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on fait bouillir 1 1/2 heure. S'il s'agit d'étoffes difficiles à pénétrer, on augmente proportionnellement la quantité de sulfate de soude, le bain de teinture s'épuise presque complètement. Les couleurs « Ortho » égalisent bien dans les tons moyens et foncés ; on peut les mélanger entre elles à volonté et les nuancer avec du Jaune acide, du Vert solide de Guinée ou du bleu carmin, on peut aussi obtenir la gamme complète des bleus, bleu-vert, bleu-moyen, bleu marine, bleu rougeâtre jusqu'au bleu noir ainsi que toute la série des tons olive, vert, bordeaux, terre-cuite, brun. Toutes ces teintures possèdent une solidité à la lumière presque absolue. Les ortho-cyanine, ortho-cerise et ortho-noir résistent bien au décatissage, au frottement, à la transpiration et assez bien aux alcalis ; la solidité au lavage et au foulon est moins bonne. Ces colorants sont d'un grand intérêt pour tous les articles exigeant une très grande solidité à la lumière.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* annonce qu'elle a entrepris la fabrication d'un nouveau produit, analogue dans ses propriétés à la paranitraniline C et qu'elle livre sous le

nom de *Nitrotoluidine C*. Le produit obtenu avec cette substance et précipité sur du sulfate de baryte de la même manière que celui de la paranitraniline donne des laques orangé vif possèdant une solidité remarquable à l'eau, à la chaux et à la lumière et qui ont en outre l'avantage de donner dans l'huile des nuances très nourries, ce qui les rend propres à l'imitation de minium véritablement solide.

Pour obtenir la laque on procède de préférence de la manière suivante :

a) On dissout 5.4 kgs de nitrotoluidine C dans 24 litres d'eau chaude et 11,4 litres d'acide chlorhydrique à 20° B. On verse cette solution dans 65 litres d'eau froide, on laisse refroidir jusqu'à 15° et on ajoute alors une solution de 2.5 kgs de nitrate de soude dans 10 fois son volume d'eau. Ce mélange doit se faire en une fois et en délayant bien ; on étend ensuite le tout jusqu'à 250 litres avec de l'eau froide.

b) On dissout 5 kil. de β-naphtol avec 5 kil. de soude caustique à 40° B et 5 kil. de carbonate de soude calc. dans environ 50 litres d'eau froide. On ajoute 3 kgs d'huile pour rouge turc et on délaye avec du sulfate de baryte et une quantité d'eau suffisante (environ 200 litres) de façon à atteindre 250 kgs. On verse alors lentement, en délayant bien, la solution diazoïque de nitrotoluidine (*a*).

Au bout de quelques heures on lave deux fois en décantant, on exprime et on sèche.

En ajoutant 4 à 8 % de sel D au β-naphtol on obtient des laques plus jaunâtres et très vives.

La même maison livre depuis quelque temps sous le nom de *Brun oxydiamine RN* un colorant qui constitue un complément de ses Bruns diamine et qui donne par copulation avec le nitrazol des bruns jaunâtres très solides au lavage, pouvant être nuancés à volonté avec les Bruns nitrazol Diamine. Ce brun convient également très bien pour la teinture de la mi-laine et de la mi-soie, car il possède la faculté précieuse de colorer le coton beaucoup plus fortement que la laine et la soie.

On teint le coton pendant 1 heure au bouillon avec addition de 1 à 2 % de carbonate de soude et 10 à 20 % de sulfate de soude calciné.

Le *Bordeaux immédiat G conc.* est un nouveau colorant au soufre qui présente un intérêt particulier, car il est le plus rouge de tous les colorants « sulfine » fabriqués jusqu'à present et comme il donne des teintes particulièremet solides au lavage, à la lumière et aux acides, il est remarquablement bien approprié pour la production de tons bruns Bordeaux et bruns rougeâtres sur coton en bourre, en flottes et en pièces. Les fabricants le recommandent aussi beaucoup pour la teinture dans des appareils mécaniques et pour la production de chaînes solides aux acides.

Voici le procédé de teinture recommandé par les fabricants pour le coton en flottes.

On teint dans un volume d'eau correspondant à 20 ou 25 fois le poids du coton ; on se sert d'une barque en bois ordinaire, munie de rouleaux presseurs et de préférence on teint sur des bâtons coudés

Pour 50 kilogrammes de coton	Premier bain	Bains suivants
Bordeaux immédiat G concentré	3 à 6 kilogrammes	2 à 4 kilogrammes
Sulfure de sodium	3 à 6 »	2 à 4 »
Colle forte	0,6 à 1,2 »	0,2 à 0,4 »
Carbonate de soude calciné	0,5 à 3 »	0,5 à 1 »
Sulfate de soude calciné ou sel marin	20 à 30 »	3 »

on teint pendant 1 heure environ à 70-80°, on exprime et on rince à fond d'abord dans de l'eau froide, puis dans de l'eau chaude ; on ajoute un peu d'acide acétique au bain de rinçage.

Une petite brochure de la Manufacture Lyonnaise donne également tous les renseignements nécessaires pour la teinture du coton en bourre, du coton en pièces et la teinture dans des appareils mécaniques.

Le *Bleu solide Diamine G* de la *Manufacture Lyonnaise* constitue un complément précieux des marques FFB et FFG dont il possède les excellentes qualités de solidité. Il convient très bien pour toutes les applications de la teinture du coton ; il unit bien et, de ce fait, est particulièrement intéressant comme produit de nuançage pour les tons gris et mode. On emploie ce bleu en teignant au bouillon pendant 1 heure avec addition de 1 à 2 % de carbonate de soude et 10 à 20 % de sulfate de soude calc. D'après les fabricants de ce produit la solidité à la lumière est supérieure à celle de l'indigo, la solidité au lavage est bonne. Les teintures ne sont pas altérées par l'acide acétique concentré ou par l'acide sulfurique dilué ; pour ce qui concerne la solidité au fer chaud, la chaleur directe ne provoque qu'une légère modification de la nuance et la solidité au soufre est très bonne.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Ortho-cerise B	Aktiengegesellschaft für Anilinfabrikation Berlin	Poudre violette	Rouge légèrement bleuâtre	Jaunit	Pas de changement	Pas de changement	Rouge fuchsine
Vert solide guinée B	»	Poudre verte	Vert	Jaune	Pas de changement	Pas de changement	Jaune
Ortho-cyanine R	»	Poudre violet noir	Violet rouge	Rougit fortement	»	»	Violet bleu et rouge
B	»	»	Violet bleuâtre	»	»	»	»
6 G	»	Poudre noire	Violet bleu	»	»	»	Violet rouge
Indocyanine 2 R	»	»	Violet bleu	Rougit	Rougit	»	Vert
BF	»	»	Bleu	»	»	»	»
Ortho-noir 3 B	»	»	Violet rouge	Rougit	Pas de changement	Pas de changement	Violet rouge
Jaune-benzo solide 5 GL	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Poudre jaune	Jaune	Précipite en flocons noirs	Brunit puis précipite	Pas de changement puis se dépose	Orange
Orange Lumière solide G	»	Poudre orange	Jaune	Pas de changement	Brun	Pas de changement	Jaune orange
Orange RO	»	Poudre rouge	Orange rouge	Précipite	Brunit	»	Violet rouge
Violet cristallisé P	»	Poudre cristailline verdâtre	Violet	Vert jaune	Décolore	Pas de changement	Jaune rouge
Violet azoïque à l'acide AL	»	Poudre noire	Violet rouge	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Bleu
Bleu brillant pour laine G extra	»	Poudre bleu pâle	Bleu	Vert	Violet rouge	Pas de changement	Rouge brun
Brun oxydiamine RN	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre brune	Brun rougeâtre	Précipite en flocons noirs	Pas de changement puis précipite	Pas de changement puis précipite	Violet
Bordeaux immédiat G concentré	»	Poudre gris noir	Brun rouge	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement	Pas de changement	Violet gris
Bleu diamine solide G	»	«	Violet rouge	Bleuit, puis précipite	Pas de changement puis précipite	Pas de changement	Gris bleu

THERMOOLÉOMÈTRE

APPAREIL POUR DÉCOUVRIR LES ADULTÉRATIONS DES HUILES D'OLIVE ET AUTRES HUILES VÉGÉTALES ET ANIMALES

Par **M. le Dr Maxime Tortelli.**

De toutes les denrées alimentaires, l'huile d'olive est certainement celle qui a été le plus souvent adultérée et de lafaçon la plus variée : de tous temps, cependant, de nombreux chimistes ont recherché avec un soin particulier les méthodes les plus efficaces et les plus simples pour découvrir les dites adultérations ; mais bien que les essais, les réactions, les procédés mis en action et vantés comme efficaces arrivent déjà à un nombre considérable, il faut cependant reconnaître qu'il n'y en a aucun qui soit vraiment sûr et, en même temps, simple et expéditif.

Il est bien vrai que. au moins pour trois des huiles le plus fréquemment employées pour adultérer l'huile d'olive, on a trouvé des réactions excellentes et précisément, il est vrai que, dans le plus grand nombre des cas, l'huile de coton peut être sûrement découverte au moyen des réactions de Becchi, de Milliau, de Halphen, de Tortelli et Ruggeri ; et que l'huile de sésame peut être très facilement retrouvée avec les réactions de Baudouin, de Villavecchia et Fabris, de Tambon, de Soltsien ; et que l'huile d'arachides peut être reconnue avec certitude, bien que par un moyen moins simple, en suivant les procédés de Renard, de Tortelli, de Bellier ; mais, malheureusement, il est vrai aussi, qu'on a déjà trouvé le moyen, appliqué aujourd'hui, sur une vaste échelle, de rendre inutiles ces réactions, qu'on avait jusqu'à présent regardées comme les seules vraiment sûres.

Il suffit, en effet, de chauffer l'huile de coton pendant 2 heures à 150° C. environ ou de mélanger convenablement l'huile de sésame avec du noir animal et de la filtrer sur d'autres noirs ou de refroidir l'huile d'arachides pour en séparer la partie qui se congèle la première, pour que ces huiles soient modifiées de telle sorte qu'on puisse en mélanger, même en proportions assez fortes, avec de l'huile d'olive, sans que les réactions citées ci-dessus soient aptes à les reconnaître d'une façon sûre et constante. Si l'on ajoute à cela que, en dehors de ces trois huiles, pour toutes les autres qui sont employées couramment pour adultérer l'huile d'olive, et en particulier les huiles de colza, de pavot, de tournesol, de pépins de raisin, de maïs, il n'y a vraiment aucune réaction, parmi toutes celles tant vantées, qui soit digne de la moindre confiance, parce que toutes sont basées sur des caractères accidentels, des impuretés inconstantes, ou sur des colorations incertaines et très variables, il est donc juste de conclure, dans ces conditions, que, jusqu'à présent, il n'existe pas de réactions capables de reconnaître dans tous les cas et d'une manière simple, facile et sûre, si une huile d'olive a été ou non adultérée avec d'autres huiles.

Pour arriver à cette reconnaissance d'une façon sûre, il ne faut pas se baser, sur des réactions données par de très faibles doses de substances ou réductrices ou cromophores, que les progrès de la technique savent trouver le moyen d'annuler ou de décomposer, mais bien sur les constituantes fondamentales des huiles, c'est-à-dire sur LEURS ACIDES GRAS. Lesquels nous permettent d'y arriver par deux voies différentes : ou en déterminant la quantité nécessaire de certains éléments pour saturer les acides gras de l'huile à examiner ; ou en déterminant la chaleur qui se dégage dans cette opération de saturation.

Le premier de ces moyens est celui qu'emploient actuellement les chimistes, et qui se résume dans la détermination des soit disant CONSTANTES OU INDICES DES HUILES, et plus particulièrement de l'*indice d'iode* ou *relatif* (méthodes de Hübl, de Waller [1], de Wijs [2], ou *absolu* (méthodes de Wallenstein [3], de Tortelli [4]. Cependant la détermination de cette constante est complexe et délicate, de sorte que, seuls les chimistes peuvent s'en servir avec certitude ; et encore est-elle fort longue (il faut plus d'une journée), et relativement de prix élevé.

L'autre moyen, qui consiste dans la détermination de l'*indice thermique*, est, au contraire, beaucoup plus simple et plus expéditif. Maumené en eût le premier l'idée, qui fût suivie après par Fehling, Muter [5], Casselmann [6], Allen [7], Jean [8], Archbutt [9], Thomson [10], Tor-

(1) *Chem. Zeitung*, **1895**, p. 1786. — (2) *Chem. Revue Fett-Harz*, **1899**, p. 5.
(3) *Chem. Zeitung*, **1894**, p. 1189. — (4) OROSI, **1900**, avril.
(5) *Compt. rend.*, **1882**, p. 572. — (6) *Zeits. f. analyt. Chem.*, 6, p. 184.
(7) *Comm. org. analy*, 2°, I, p. 76. — (8) *Journ. pharm. Chem.*, **1889**, t. XX, p. 337.
(9) *Journ. soc. chem. ind.*, **1886**, p. 304. — (10) *Journ. soc. chem. ind.*, **1891**, p. 194.

telli (1), Mitchell (2), Shermann (3). Mais, soit à cause de la diversité des conditions dans lesquelles ces chercheurs opéraient, soit à cause du manque d'un appareil bien adapté, les résultats obtenus étaient en apparence si différents, qu'on pouvait les regarder même comme contradictoires. Il en est résulté un manque de confiance en ce moyen, que, la plupart des chimistes ont abandonné complètement, et que les autres osent à peine employer pour les essais préliminaires.

J'ai cependant pris l'occasion plusieurs fois de mettre en évidence sa haute importance, et affirmer que l'*essai thermique* acquerrait bien vite une valeur analytique de premier ordre, si on trouvait le moyen de l'effectuer dans des conditions toujours et absolument identiques (4).

Et maintenant je viens enfin de réaliser cette prévision d'une manière pratique et définitive avec mon *thermooléomètre* : à tel point que l'essai primitif de Mauméné a été changé grâce à lui, en la constante la plus précieuse, *constante thermosulfurique*, que l'on ait pour la recherche des matières grasses liquides.

Cet appareil, très simple, permet, en effet, d'éliminer de cet essai toute source d'erreur, toute raison de doute : et ce qui importe le plus, c'est que, non seulement, il procure le moyen de reconnaître les adultérations de l'huile d'olive avec autant de sûreté qu'avec l'indice d'iode ; mais qu'il permet d'y arriver au moyen d'une expérience très simple, et sans recourir aux liquides titrés ou à des réactifs spéciaux : expérience qui peut être faite par n'importe qui, n'importe où, et qui dure moins de 5 minutes et coûte un sou tout au plus.

Nous allons maintenant décrire le *thermooléomètre*, indiquer la manière de s'en servir et celle d'évaluer les résultats qu'il donne.

Description du thermooléomètre

Le *thermooléomètre* se compose de deux parties :

1° Un *Récipient à vide*, comme il est figuré ci-contre (*a*), consistant en un vase de verre dont les parois et le fond sont doubles, et dans l'espace intermédiaires desquels (*b*) on a fait le vide, de manière que la chaleur qui se développe dans l'intérieur du récipient de verre pendant l'opération, ne se communique pas à l'extérieur, et on évite ainsi toute déperdition de chaleur par conduction ;



Fig. *a*

2° Un *thermomètre agitateur*, selon la figure ci-contre (*b*). C'est un thermomètre d'une grande sensibilité, construit de manière à ce que le réservoir vienne plonger juste au centre de l'huile à essayer : et il est muni aussi de deux paires d'ailettes, en forme d'hélice, de manière qu'il serve d'agitateur.

En imprimant au thermomètre un mouvement de rotation régulière et douce, alternativement à droite et à gauche tout en le maintenant en léger contact avec le fond du récipient, il arrive à bien agiter le mélange qui réagit, et à le rendre promptement homogène ; et l'on peut alors apprécier avec la plus grande facilité, l'élévation de la température.

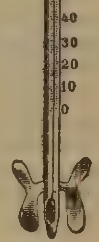


Fig. *b*

Exécution de l'essai

Pour essayer une huile avec le *thermooléomètre*, on en prend avec une pipette, 20 centimètres cubes que l'on laisse écouler dans le *récipient à vide* ; ensuite on y plonge le *thermomètre*, avec lequel on agite bien l'huile pendant environ 1 minute, puis on note la température qu'il indique et qui est la *température initiale* de l'essai. Ensuite, on prend avec une autre pipette, 50 centimètres cubes d'*acide sulfurique* qu'on ajoute à l'huile et on mélange bien le tout, avec le thermomètre, comme il est dit plus haut.

Pendant l'écoulement de l'acide sulfurique (qui dure 30 secondes), la température s'élève graduellement, et continue à monter encore après, pendant que l'on agite, jusqu'à ce qu'elle arrive à son maximum, là elle s'arrête et reste stationnaire pendant plus de 2 minutes, après lesquelles, même en continuant à agiter le mélange, elle commence à descendre lentement.

Le point maximum auquel est arrivé le mercure indique la TEMPÉRATURE FINALE de l'essai et la différence entre la *température finale* et la *température initiale* de l'expérience exprime précisément l'INDICE THERMOSULFURIQUE de l'huile en examen.

---

(1) *Ann. labor. chim. Gabelle*, **1900**, p. 203.
(2) *The analyst.*, **1901**, p. 169.
(3) *Proceed. amer. chem. soc.*, **1902**, p. 266.
(4) *Ann. lab. chim. Gab.*, **1900**, p. 202; et encore v. le traité : *Méthodes générales d'analyse des graisses et cires*, Turin, **1901**, p. 601.

Par exemple : étant donné qu'au moment de l'essai d'une huile d'olive, la température du mélange, huile et acide, soit de 20° C. (*température initiale*), et que le degré le plus élevé obtenu pendant l'expérience (*température finale*), soit de 64° C., on déduira que l'*indice thermosulfurique* de l'huile à l'examen est de 64 — 20 = 44°.

Remarque. — 1° La température initiale doit être la même pour l'huile que pour l'acide sulfurique. Il faut donc, pour obtenir ce résultat, mettre les deux liquides dans le même endroit pendant un quart d'heure avant d'exécuter l'essai, pour qu'ils aient le temps d'assumer exactement une même température.

2° Il faut tenir l'acide sulfurique le moins possible exposé à l'air, à cause de sa tendance à s'hydrater. Et pour cela il faut reboucher le flacon, et avec le bouchon bien sec, à peine retiré l'acide nécessaire ; et avoir soin de bien essuyer la pipette qui aurait déjà servi et serait restée exposée à l'air, avant de la plonger à nouveau dans le flacon.

3° La densité de l'acide sulfurique type peut toujours et facilement être vérifiée au moyen du thermoléomètre même, en substituant à l'huile 20 centimètres cubes d'eau distillée. En effet, celle-ci doit donner, avec l'acide sulfurique type (*dt* : 1,8413), une élévation de température, ou *indice thermique*, de 50°,3 avec une tolérance de 0°,3.

Indice thermosulfurique

J'appelle indice *thermosulfurique*, ou plus brièvement *indice thermique*, l'augmentation de température qui se vérifie en essayant avec le thermoléomètre 20 centimètres cubes d'huile avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique de la densité de 1,8413 ; augmentation épurée justement par *la différence existant entre la température initiale et la température finale de l'essai*. Et l'expérience répétée sur un grand nombre d'huiles, différentes par la provenance et par la maturité des fruits ou graines, différentes de préparation et d'ancienneté, m'a rendu absolument sûr que cet *indice thermique* est réellement d'une valeur constante ; c'est-à-dire qu'il m'a prouvé d'une manière certaine que :

1° *Chaque espèce d'huile* (par exemple, d'olive, de sésame, de maïs) *donne au thermoléomètre un* INDICE THERMIQUE *particulier*. Et cet indice n'oscille que de une à trois unités en plus ou en moins, d'après les variétés les plus diverses d'huiles que l'on puisse trouver en commerce :

2° *L'indice thermique de l'huile d'olive est tout à fait différent de celui de toutes les autres huiles plus fréquemment employées pour l'adultérer.*

Il est particulièrement si différent de l'indice thermique des huiles de coton, sésame, colza, œillette, tournesol, pépins de raisins, maïs, qu'au moyen du thermooléomètre, on découvre facilement et promptement, la fraude, même si le mélange ne contient que de faibles quantités de ces huiles étrangères :

3° *Dans les mélanges de plusieurs huiles, chacune d'elles donne et conserve exactement son indice thermique propre ; à tel point que, pour ces mélanges, le dit indice assume une valeur quantitative.*

Ainsi, étant donnée une huile d'olive adultérée, par exemple, avec de l'huile de coton, on peut toujours, d'après l'indice thermique qui en résulte, estimer la quantité de l'huile qui a été ajoutée à l'huile d'olive.

Nous désirons insister sur cette importante déduction. Mélanger, par exemple, 50 centimètres cubes d'une huile d'olive ayant l'indice thermique de 44° avec 50 centimètres cubes d'une huile de coton dont le même indice est de 78°, et essayez ce mélange, vous aurez un *indice thermique* égal à $\frac{44 + 78}{2} = 61°$.

Et, d'une manière générale, si une huile a été adultérée avec une autre, et qu'on connaisse leur espèce, on peut toujours trouver les proportions du mélange, subitement après l'essai, au moyen de l'équation suivante :

$$X = \frac{100\,(G - A)}{B - A};$$

dans laquelle nous avons ;

X, quantité de l'huile adultérante,

G = degré thermique du mélange,

A et B = degrés thermiques respectivement de l'huile adultérée et de l'huile adultératrice (v. la table).

Ainsi, par exemple, étant donnée une *huile d'olive* adultérée avec de l'*huile de coton*, et l'indice thermique étant de 57°,6 ; puisque selon la table l'indice de l'huile d'olive est de 44° et celui de l'huile de coton 78°, on aura :

$$X = \frac{100 \times (57,6 - 44)}{78 - 44} = \frac{100 \times 13,6}{34} = 40\,;$$

c'est-à-dire que, l'huile d'olive en examen, contient 40 °/₀ d'*huile de coton*.

4° *L'indice thermique d'une huile d'olive permet d'établir indirectement l'indice d'iode de ladite huile.*

Cette NOTE est destinée particulièrement à la description du *thermooléomètre*, et à l'exposition du moyen propre à déterminer l'*indice thermique* ; il n'y a donc pas lieu de s'étendre beaucoup pour déclarer et confronter cette constante avec les autres que l'on a déjà pour les huiles : ce qui sera fait dans une autre NOTE un peu plus tard.

Toutefois, nous ne pouvons pas nous empêcher de relever ici comment l'*indice thermique* procède généralement de plein accord et dans le même sens que l'*indice d'iode* c'est-à-dire que, dans la série des huiles grasses, *le degré thermique* et l'*indice d'iode* croissent ou diminuent de concert (1).

Il n'y a peut-être pas une vraie et propre corrélation, du moins, jusqu'à présent, il ne nous a pas paru possible de représenter graphiquement, ni d'exprimer par une formule, cette corrélation et même tout porte à croire que les plus importants des facteurs concourant aux deux réactions sont ou identiques ou corrélatifs, mais ils ne le sont pas tous : par suite, il n'y a pas un rapport qui permette de passer, en général, d'une constante à l'autre. Ce rapport, ou quotient de l'indice d'iode divisé par le degré thermique, multiplié par 100, décroît au fur et à mesure qu'on procède des huiles à indice d'iode plus bas (par exemple huiles d'olive et d'amande) envers des huiles qui manifestent les indices d'iode les plus élevés (par exemple, huiles de noix et de lin).

En général, nous pouvons dire que :

a) *Le rapport* entre les deux constantes tombe à peu près à 1,84 pour les *huiles non siccatives*, c'est-à-dire l'huile d'olive et autres semblables dont l'indice d'iode varie entre 80 et 90 ;

b) *Le rapport*, entre les deux constantes, oscille de 1,65 à 1,55 pour les huiles *demi-siccatives*, comme celles de colza, de sésame, de coton, etc., dont l'indice d'iode tombe de 100 à 110 ;

c) Ledit *rapport* varie de 1,55 à 1,40 pour les huiles *siccatives*, comme celles de maïs, de noix, de lin, dont les indices d'iode tombent entre 125 et 185.

Et dans le cas particulier des *huiles d'olive*, pures ou adultérées, nous pouvons dire, en concluant, que l'*indice thermique*, non seulement peut, dans tous les cas se substituer à l'*indice d'iode* avec une sûreté complète et avec un très grand avantage à cause de son incomparable brièveté et la facilité d'exécution ; mais aussi que, par lui, on peut toujours établir indirectement quel est l'indice d'iode de l'huile elle-même. Il suffit, en effet, de multiplier l'*indice thermique* d'une huile d'olive quelconque par 1,84 pour avoir son *indice d'iode* ; et cela avec une exactitude souvent encore plus grande que celle qu'on peut obtenir par le procédé de Hübl, à cause de sa manipulation compliquée et sur laquelle on n'est pas d'accord.

*
* *

Nous réunissons dans le tableau ci-dessous les *indices thermosulfuriques typiques* obtenus au moyen du *thermooléomètre*, et en opérant comme il est indiqué plus haut pour les diverses espèces d'huiles grasses.

Pour juger si une huile d'olive, ou n'importe quelle autre huile, est pure ou non, il faut se reporter à ces *indices typiques*, qui sont les indices thermiques moyens et plus fréquents des diverses huiles ; en se rappelant toutefois qu'il faut laisser une marque de trois unités, en plus ou en moins, en raison et de la variété des types et des conditions diverses dans lesquelles sont présentées les huiles de commerce.

Il faut noter aussi que la rancidité agit d'ordinaire un peu sur l'*indice thermique* des huiles : et dans le cas d'une rancidité prononcée, facilement perceptible à l'odorat et au goût, l'indice peut augmenter même de quatre unités pour l'huile d'olive, et de cinq unités pour l'huile de coton et, en général, pour les huiles demi-siccatives (2).

Les huiles siccatives, en vieillissant, donnent, au contraire, un indice thermique toujours inférieur à celui des huiles fraîches, de même qu'elles ont un indice d'iode sensiblement plus bas.

Le *thermooléomètre* est spécialement destiné à reconnaître si une huile d'olive est pure, et dans le cas contraire, à découvrir ses adultérations. C'est pour cela qu'il a été construit de manière à pouvoir essayer directement toutes les huiles d'olive, pures ou adultérées, que l'on trouve dans

---

(1) Il y a une exception, l'*huile de ricin*, laquelle donne un indice d'iode relativement bas (84) alors que son indice thermique est relativement élevé (68). Dans ce cas c'est l'indice d'iode qui paraît être en défaut. En effet, l'huile de ricin est une de celles qui ont la densité la plus élevée, et l'indice de réfraction plus élevé aussi : d'habitude la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'iode croissent ou diminuent de la même manière dans l'échelle des huiles grasses de sorte que l'indice thermique atténue ce désaccord, s'il ne l'enlève pas complètement.

(2) Cette influence de la rancidité, qui est quelquefois très notable, peut être réduite facilement et notablement Il suffit pour cela de traiter l'huile rance par l'ammoniaque, goutte à goutte, en agitant continuellement, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès ; puis on y mélange un peu de terre à foulon (*argilla smectica*) préalablement desséchée à 120° C. environ : broyer bien le tout, puis chauffer doucement, agiter et filtrer. A la suite de cette opération, les huiles qui étaient d'abord rances fournissent des indices thermiques qui se rapprochent de la normale.

le commerce et pendant les essais, elles n'arrivent jamais à une température finale supérieure à 90° C.

INDICES THERMO-SULFURIQUES TYPIQUES DES HUILES GRASSES

Espèce d'huile	Indice thermique (avec acide sulfurique. Densité 1,8413) degrés centigrades	
Huile d'olive	44	
» de coton	78,0	
» de sésame	71,3	
» de colza	61,2	
» de ravison	60,8	
» d'arachide	50,6	Huiles les plus fréquemment employées à l'adultération de l'huile d'olive.
» de pépins de raisin	73,6	
» de maïs	82,0	
» de seillette	88,4	
» de cameline	103,2	
» d'amandes douces	50,7	
» d'abricots	0.5	Huiles souvent vendues comme huiles d'amandes douces.
» d'armelline	70,1	
» de noisettes	48,0	
» de pêches	50,7	
» de moutarde	58,6	
» de ricin	67,8	
» de chénevis	89	
» de guizotia	91,5	
» de noix bankul	96,0	Huiles siccatives.
» de noix	104,0	
» de lin	124,4	
» de stillinge	136,2	

Toutefois, le *thermoléomètre* peut servir, comme nous l'avons déjà dit, aux recherches de n'importe qu'elle autre huile et cela, pourvu que l'huile à examiner soit telle de donner une température finale inférieure à 90° C. ; ou bien, dans le cas où elle en donnerait une supérieure, — comme cela arrive pour les huiles siccatives, par exemple, les huiles de pavot, tournesol, chanvre, noix, lin, — pourvu que l'on se serve de cet artifice, de les mélanger en proportions déterminées et convenables avec de l'huile d'olive, pour essayer ensuite ces mélanges.

C'est justement de cette manière qu'ont été déterminés les *indices thermiques typiques* des huiles siccatives indiqués sur le *Tableau* : c'est-à-dire que de ces huiles on a mélangé 1 volume avec 1 volume, 2 volumes, 3 volumes d'huile d'olive, dans des petits cylindres à pied : on a ensuite bien agité ces mélanges pour les rendre parfaitement homogènes, et on a déterminé les indices thermiques, d'après lesquels et selon la formule donnée page 9, on a déduit le vrai indice thermique de l'huile à examiner.

Par exemple, voici la manière par laquelle a été établi l'indice thermique de l'huile de *cameline.*

On a fait trois mélanges, I, II, III, d'*huile de cameline*, préparée par nous par pression à froid, avec de l'*huile d'olive* dont l'indice était connu :

	I	II	III
Huile de cameline	1 p. = 33,3 %	2 p. = 40 %	1 p. = 25 %
Huile d'olive	2 p. = 66,7 »	3 p. = 68 »	3 p. = 75 »
A l'essai on a trouvé les indices	63°,4	67°,6	58°,6

et comme l'huile d'olive avait l'indice thermique de 43°,7 ; nous avons déduit les indices suivants pour l'huile de cameline :

Mélange $\text{I} = 63{,}4 - (43{,}7 \times {}^2/_3) \times 3 = 63{,}4 - (43{,}7 \times 0{,}67) \times 3 = 102^\circ{,}9$

» $\text{II} = 67{,}6 - (43{,}7 \times {}^3/_5) \times {}^5/_2 = 67{,}6 - (43{,}7 \times 0{,}60) \times 2{,}5 = 103^\circ{,}5$

» $\text{III} = 58{,}6 - (43{,}7 \times {}^3/_4) \times 4 = 58{,}6 - (43{,}7 \times 0{,}75) \times 4 = 103^\circ{,}2$

d'où l'indice thermique pour l'*huile de cameline* est 103°,2.

INDICES THERMIQUES EN FONCTION D'ACIDE SULFURIQUE DE CONCENTRATION VARIÉE

Les *indices thermiques typiques* des huiles grasses sont tous déterminés par l'*acide sulfurique* à la densité de 1,8413, comme il a déjà été dit et nous conseillons de se servir toujours pour le *thermooléomètre* de cet acide type, à l'exclusion de tout autre, vu que c'est lui qui s'est démontré le plus apte et le plus sûr pendant notre longue expérience.

Cependant pour ceux qui voudraient, ou se trouveraient obligés, d'employer un acide sulfuri-

que d'une autre concentration, nous indiquons ci-dessous le moyen de le faire, dans un tableau où sont précisément exprimés les *indices thermiques* de l'huile d'olive pure, et aussi ceux des huiles de colza et de coton, tels qu'on les obtient avec de l'acide sulfurique de densités diverses ; ce tableau indique aussi l'élévation de température que ces acides sulfuriques donnent à l'essai en blanc, c'est-à-dire avec 20 centimètres cubes d'eau distillée au lieu d'huile.

Avec l'aide de cette table, on pourra donc se servir, pour l'essai thermique, d'un acide sulfurique quelconque, pourvu qu'il soit suffisamment concentré : il suffira, en tout cas, de faire le premier essai à blanc, pour déduire, d'après l'indice thermique de l'eau, la concentration de l'acide que l'on veut employer, et fixer ainsi la colonne de la table qu'il sera nécessaire d'appliquer.

Essai thermique avec acide sulfurique de densité variée

Densité de l'acide sulfurique	Essai à blanc ou avec de l'eau	Degré thermique de		
		l'huile d'olive	l'huile de colza	l'huile de coton
1,8413	50,4	44,1	60,4	78,8
1,840	48,4	42,0	57,5	75,4
1,838	46,3	39,2	54,3	71,8
1,835	44,8	37,7	51,5	68,8
1,832	42,7	35,8	48,5	65,0
1,827	40,1	32,2	45,0	60,5

Thomson et Ballantyne proposaient d'établir pour les huiles, le *degré thermique relatif à l'eau*, l'appelant *température spécifique de réaction* lorsqu'elle est déterminée moyennant le rapport existant entre le degré thermique de l'huile et celui de l'eau multiplié par 100, comme l'a proposé ensuite Lewkowitsch ; ils y avaient été amenés par le fait d'avoir trouvé que, de cette manière, on éliminait l'influence qui dérive de la concentration de l'acide par l'indice thermique, pourvu que cette concentration ne descende pas trop.

Il n'est pas douteux que le fait de pouvoir rendre l'*indice thermique* tout à fait indépendant, même de la concentration de l'acide, quand il peut être reconnu exact, serait un avantage notable. J'ai donc voulu vérifier si le rapport entre l'élévation de température qui se vérifie dans le *thermoléomètre*, reste constante ou non, en employant trois huiles diverses avec de l'eau distillée, et leur appliquant six acides de concentrations différentes et variant entre des limites assez étendues.

Voici les résultats obtenus, indiqués dans le tableau suivant : tenu compte que les *indices thermiques* des trois huiles et de l'eau, sont les mêmes que ceux du tableau précédent.

Densité de l'acide sulfurique	Température spécifique de réaction		
	$\frac{\text{Huile d'olive}}{\text{eau}} \times 100$	$\frac{\text{Huile de colza}}{\text{eau}} \times 100$	$\frac{\text{Huile de coton}}{\text{eau}} \times 100$
1,8413 = 97,4 %	87,5	119,6	156,3
1,8400 = 95,6 »	86,9	118,8	155,8
1,8380 = 94,6 »	85	117,3	155
1,8350 = 93,4 »	84,1	114,9	153,5
1,8320 = 92,5 »	83,8	113,5	152,2
1,8270 = 91,5 »	80,3	112,2	150,3

D'où il apparaît clairement que, selon le degré de concentration de l'acide sulfurique, loin de rester sensiblement constants, les rapports entre les élévations de température subies par l'huile et l'eau varient, au contraire, d'une manière continue, et dans le même sens : de sorte, que les rapports huile-eau, descendent progressivement et proportionnellement à la diminution de concentration de l'acide que l'on applique au *thermoléomètre*.

C'est pourquoi nous devons conclure que, non seulement il est absolument inutile d'adopter les *températures spécifiques de réaction* proposées par Thomson et Ballantyne, et accueillies dans les meilleurs traités, mais que ce serait, au contraire, nuisible, vu que l'unique avantage qui leur était attribué étant fondé sur une donnée inexacte, elles ne pourraient servir qu'à entretenir les désaccords et le manque de confiance qui s'est conservé jusqu'à ce jour relativement aux *indices thermiques* des huiles.

Gênes, Labor. chimique des Douanes.

(1) *Jour. Soc. chem. ind.*, **1891**, p. 283.

RECHERCHES PHOTOGRAPHIQUES

Par MM. **A.** et **L. Lumière** et **A. Seyewetz**

Sur un procédé de développement photographique conduisant à l'obtention d'images à grains fins

Dans une précédente communication (1) nous avons signalé deux substances révélatrices : la paraphénylène diamine et l'orthoamidophénol qui, utilisées en solution aqueuse additionnée de sulfite de soude, nous ont permis d'obtenir des images à grains très fins d'un aspect comparable à celui que l'on observe dans le procédé au collodion.

Dans la présente étude, nous avons examiné, d'une part, la possibilité de produire des images à grains fins avec d'autres révélateurs que la paraphenylène diamine et l'orthoamidophénol. Nous avons cherché, d'autre part, à déterminer les conditions précises de la formation de cet état spécial de l'argent.

Nos essais effectués avec les divers révélateurs du commerce nous ont montré que pour former des images présentant l'aspect de l'argent à grains fins il parait indispensable de réaliser simultanément deux conditions :

1° Développer lentement, soit en ajoutant dans le révélateur des substances retardant la venue de l'image, soit en diluant convenablement la solution ;

2° Introduire dans le révélateur un dissolvant du bromure d'argent. Ce dissolvant ne doit pas être en trop grande quantité afin de ne pas dissoudre le bromure d'argent avant que l'image soit développée.

Le produit qui nous a paru le mieux réaliser ces conditions est le chlorure d'ammonium employé à raison de 15 à 20 grammes environ pour 100 centimètres cubes de ce révélateur.

Le chlorure d'ammonium dissout un peu le bromure d'argent de la couche sensible et on a ainsi dans le révélateur un mélange de sel d'argent soluble et de réducteur. Dans ces conditions, le réducteur tend à réduire l'argent dissous, au sein même du développateur et l'on se trouve ramené au cas du collodion humide ; il se produit en même temps que le développement chimique ordinaire un véritable développement physique. Les images présentent l'aspect des images au collodion. Si les choses se passent bien ainsi, on comprend que le phénomène ne se produise que dans des conditions précises. Il faut sans doute qu'il y ait une relation bien déterminée entre la vitesse du développement direct chimique et celui de la formation de l'argent réduit dans le liquide même qui baigne les plaques.

Aussi tous les dissolvants du bromure d'argent ne sont-ils pas susceptibles de produire le phénomène.

Les révélateurs à la paraphénylène diamine et l'orthoamidophénol donnent, comme nous l'avons signalé, des images à grains fins sans adjonction de substance spéciale retardant le développement ou dissolvant le bromure d'argent et fournissent de meilleures images que les divers autres révélateurs. Nous avons reconnu qu'avec ces révélateurs les conditions nécessaires à la formation des images à grains fins sont réalisées par les substances mêmes composant ces révélateurs.

Ils ont, en effet, une faible énergie réductrice et dissolvent des quantités appréciables de bromure d'argent. (Nous avons trouvé que le développateur à la paraphénylène diamine dissout 0,140 gr. de bromure d'argent pour 100 centimètres cubes et le révélateur à l'orthoamidophénol 0,134 gr.) (2).

Si l'on utilise le paramidophénol en présence du sulfite de soude dans les mêmes conditions que son isomère ortho, on n'obtient pas d'argent à grains fins, mais il faut remarquer que l'énergie du révélateur au paramidophénol est beaucoup plus grande que celle du révélateur préparé, avec le dérivé ortho. Si, dans le premier, on atténue l'énergie réductrice par addition de chlorure d'ammonium, on obtient de l'argent à grains fins comme avec l'orthoamidophénol.

---

(1) *Bulletin de la Société française de photographie.* Juin 1900.

(2) Une solution de sulfite de soude de même teneur que celle des développateurs (6 %) mais ne renfermant pas de substance réductrice dissout seulement 0,112 gr. de bromure d'argent.

Déductions pratiques

La meilleure formule de développement qui nous ait permis d'obtenir, avec les émulsions rapides, des images d'intensité normale et exemptes de voile à condition toutefois de l'appliquer à des clichés suffisamment posés est la suivante :

Eau	1000
Paraphénylène diamine	10
Sulfite de soude anhydre	60

Cette méthode pourrait trouver une intéressante application dans le développement de clichés destinés à l'obtention d'images agrandies.

Le grain qui constitue l'argent de l'image étant beaucoup plus fin que celui des clichés ordinaires, on pourra obtenir ainsi des images très agrandies dans lesquelles ce grain ne sera pas ou peu visible et dont les demi-teintes paraîtront continues.

Avec les émulsions lentes ce nouveau mode de développement pourra également trouver des applications intéressantes, notamment pour l'obtention des diapositifs, car il fournit des images d'une belle couleur brun-violacé, dont la tonalité varie avec la composition du révélateur. Indépendamment du développateur à la paraphénylène diamine dans lequel on pourra modifier les proportions relatives des réactifs suivant les tons à obtenir, on peut utiliser avantageusement pour l'obtention de diapositifs le révélateur normal à l'hydroquinone additionné de quantités de chlorure d'ammonium variant de 5 grammes à 30 grammes pour 100 centimètres cubes de révélateur, suivant la couleur que l'on veut obtenir.

Sur une nouvelle méthode d'obtention de la photographie des couleurs

La méthode qui fait l'objet de la présente communication est basée sur les considérations théoriques suivantes :

Si l'on dispose à la surface d'une plaque de verre et sous forme d'une couche unique, mince, un ensemble d'éléments microscopiques, transparents et colorés en rouge-orangé, vert et violet, on peut constater, si les rapports des intensités de coloration de ces éléments et de leur nombre sont convenablement établis, que la couche ainsi obtenue, examinée par transparence, ne semble pas colorée, cette couche absorbant seulement une fraction de la lumière transmise.

Les rayons lumineux traversant les écrans élémentaires orangés, verts et violets reconstitueront, en effet, la lumière blanche, si la somme des surfaces élémentaires pour chaque couleur et l'intensité de la coloration des éléments constitutifs se trouvent établies dans des proportions relatives bien déterminées.

Cette couche mince trichrome étant réalisée est ensuite recouverte d'une émulsion sensible panchromatique.

Si l'on soumet alors la plaque préparée de la sorte, à l'action d'une image colorée, en prenant la précaution de l'exposer par le dos, les rayons lumineux traversent les écrans élémentaires et subissent, suivant leur couleur et suivant les écrans qu'ils rencontrent, une absorption variable. On a ainsi réalisé une sélection qui porte sur des éléments microscopiques et qui permet d'obtenir, après développement et fixage, des images colorées dont les tonalités sont complémentaires de celles de l'original.

Si nous prenons, en effet, une région de l'image colorée en rouge, les rayons lumineux rouges seront absorbés par les éléments verts de la couche, tandis que les éléments orangés et violets laisseront traverser ces radiations.

La couche de gélatino-bromure panchromatique sera donc impressionnée sous les écrans violets ou orangés, tandis qu'elle restera inaltérée sous les écrans élémentaires verts.

Le développement réduira le bromure d'argent de la couche et viendra masquer les éléments orangés et violets, tandis que les éléments verts apparaitront ensuite après fixage, l'émulsion qui les recouvre n'ayant pas été réduite.

On a donc, dans ce cas, un résidu coloré vert, complémentaire des rayons rouges considérés.

Les mêmes phénomènes se produiront pour les autres couleurs ; c'est ainsi que, sous la lumière verte, les éléments verts seront masqués et que la couche apparaîtra colorée en rouge. Dans la lumière jaune l'image sera violette, etc.

On conçoit qu'un négatif de couleur complémentaire ainsi obtenu puisse, par contact, donner avec des plaques préparées de même manière, des épreuves qui seront complémentaires des négatifs, c'est-à-dire qu'elles reproduiront les couleurs de l'original.

On peut aussi, après développement de l'image négative, ne pas fixer et inverser cette image pour obtenir par le procédé connu un positif direct qui présentera alors la coloration de l'objet photographié.

Les difficultés que nous avons rencontrées dans l'application de cette méthode sont nombreuses, considérables même, mais les résultats obtenus montrent cependant que ces difficultés ne sont pas insurmontables.

Il nous suffira d'indiquer sommairement quelques-unes des plus importantes conditions à réaliser pour montrer combien le problème est délicat.

Il s'agit d'obtenir une couche formée par des écrans microscopiques orangés, verts et violets. Il faut que cette couche soit adhérente à son support, très mince, que la coloration des éléments qui la composent soit rigoureusement déterminée quant à l'intensité, à la qualité de leurs couleurs et au nombre des éléments de chaque espèce. Il faut que ces couleurs soient stables, qu'elles ne diffusent pas, et qu'il n'y ait ni superposition des écrans colorés, ni lacunes importantes entre eux.

Il faut que la préparation photographique soit orthochromatisée de façon à ne pas fausser la couleur ; et cet orthochromatisme doit être en relation avec la nature de l'émulsion et la couleur des écrans élémentaires.

La couche d'émulsion doit être de nature spéciale pour éviter la diffusion, et les manipulations : développement, impression de l'image, doivent être appropriées à ces préparations.

La simple énumération de quelques-unes des conditions à remplir montre combien la mise au point de tels procédés nécessite de soins et de méthode.

Cette étude n'est pas entièrement terminée, mais nous indiquerons cependant, ci-après, les dispositions pratiques auxquelles nous nous sommes arrêtés pour le moment.

On sépare d'abord dans la fécule de pomme de terre, et à l'aide d'appareils construits dans ce but, les grains ayant de 15 à 20 millièmes de millimètre de diamètre. Ces grains sont divisés en trois lots qui sont colorés respectivement en rouge-orangé, vert et violet, à l'aide de matières colorantes spéciales et de procédés dont la description nous entraînerait trop loin.

Les poudres colorées ainsi obtenues sont mélangées après dessiccation complète, en proportions telles que le mélange ne présente pas de teinte dominante. La poudre résultant est étalée au blaireau sur une lame de verre recouverte d'un enduit poisseux.

Avec des précautions convenables, on arrive à avoir une seule couche de grains se touchant tous, sans superposition.

On obture ensuite, par le même procédé de saupoudrage, les interstices qui peuvent exister entre les grains et qui laisseraient passer la lumière blanche.

Cette obturation s'effectue à l'aide d'une poudre noire très fine, du charbon de bois pulvérisé par exemple.

On a ainsi constitué un écran dans lequel chaque millimètre carré de surface représente deux ou trois mille petits écrans élémentaires orangés, verts et violets.

La surface ainsi préparée est isolée par un vernis possédant un indice de réfraction voisin de celui de la fécule, vernis aussi imperméable que possible, sur lequel on coule enfin une couche mince d'émulsion sensible panchromatique au gélatino-bromure d'argent.

L'exposition s'effectue à la manière ordinaire, dans un appareil photographique, en prenant toutefois la précaution de retourner la plaque, de façon à ce que la lumière venant de l'objectif traverse les particules colorées avant d'atteindre la couche sensible.

La nécessité d'employer des émulsions à grain très fin, par conséquent peu sensibles, et d'interposer la couche formée par le système d'écrans microscopiques, sont les causes pour lesquelles le temps d'exposition est notablement plus long que pour la photographie ordinaire.

Le développement s'effectue comme s'il s'agissait d'un phototype ordinaire ; mais, si l'on se contente de fixer l'image à l'hyposulfite de soude, on obtient, nous l'avons dit, un négatif présentant par transparence, les couleurs complémentaires de l'objet photographié.

Si l'on veut rétablir l'ordre des couleurs, il faut, après le développement, mais sans fixer tout d'abord l'image, procéder à l'inversion en dissolvant l'argent réduit ; puis, dans un deuxième développement, réduire l'argent qui n'a pas été primitivement influencé par la lumière.

On voit donc que par des manipulations simples et peu différentes en somme de celles qui sont couramment en usage dans la photographie ordinaire, il est possible d'obtenir, avec des plaques spéciales, préparées comme nous l'avons indiqué, la reproduction en une seule opération des objets avec leurs couleurs.

CAOUTCHOUC

Sur les nouvelles méthodes d'analyse du caoutchouc en particulier du caoutchouc brut

Par **M. G. Fendler-Steglitz**

I

(*Berichte der deutschen pharmac. Gesellsch.*, XIV (**1904**), p. 208 et 215).

Les constituants que l'analyse a décelés dans le caoutchouc brut peuvent êtres rattachés aux trois groupes suivants :

a) Résines-solubles dans l'acétone, l'alcool, le benzène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme.

b) Le caoutchouc pur (polyprène) insoluble dans l'acétone et dans l'alcool, soluble dans le benzène, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le chloroforme.

c) Divers corps insolubles dans les véhicules précités : débris végétaux, sable, albumines, graisses, ainsi que la substance oxygénée signalée par C. O. Weber dans le caoutchouc para et qui se retrouve sans doute dans d'autres sortes de caoutchouc.

Aux groupes *a* et *c* se rattachent quelques corps solubles à l'eau, qui, en général, existent en faibles quantités dans les caoutchoucs naturels.

Les solutions des corps du groupe *b*, donc en particulier le caoutchouc pur, sont reprécipitées par l'alcool.

Le but le plus important de l'analyse est de déterminer dans les complexes la proportion de polyprène, *id est* de caoutchouc pur contenu dans un caoutchouc brut.

A première vue le problème n'offre pas grande difficulté. Il se résout en mettant à profit les propriétés des divers constituants du caoutchouc brut à l'égard des solvants ; mais à l'épreuve on se heurte à un obstacle à peu près insurmontable, l'impossibilité de filtrer des solutions de caoutchouc même très étendues.

C'est pour ce motif que la plupart des analystes se contentent jusqu'ici d'une détermination de résines, de cendres et d'eau, acceptant la différence comme caoutchouc. Ceci peut à la rigueur suffire pour un caoutchouc déchiqueté si l'on admet que le déchiquetage a débarrassé le caoutchouc de toutes les impuretés mécaniques organiques et minérales, sable, débris de cellules, composés solubles à l'eau, etc. Le déchiquetage préalable exige outre le matériel industriel nécessaire un poids de caoutchouc brut déjà très notable que l'on ne possède pas toujours. De plus il n'élimine pas toutes les impuretés non caoutchouc. C. O. Weber a signalé dans le para déchiqueté de petites quantités d'une substance oxygénée qui se gonfle mais qui ne se dissout pas dans les solvants. Le para en contiendrait peu, à peine 1 à 2 $^0/_0$; mais d'autres sortes peuvent en tenir des quantités bien plus importantes comme je le montrerai par la suite.

Quelques analystes déterminent en outre la proportion d'albumine par un dosage d'azote.

Nous avons essayé récemment un procédé d'analyse communiqué par un praticien, et qui consiste dans ses grandes lignes :

1° à dissoudre le caoutchouc brut dans le chloroforme et additionner d'un peu de nitrobenzène pour faciliter le filtrage.

2° précipiter par l'alcool la plus grande partie du caoutchouc. La fraction obtenue est désignée sous le nom de caoutchouc α.

3° distiller la liqueur alcool-chloroforme et extraire le résidu par l'alcool ; le produit insoluble représente le caoutchouc β.

Une notice sur ce procédé a paru dans le *Tropenpflanzer* de **1901**, p. 603.

Nous l'avons trouvé peu commode et très incertain. Le filtrage de la solution chloroformique est à peu près impossible, même à forte dilution. L'addition de nitrobenzène n'est pas à recommander ; elle ne facilite pas sensiblement le filtrage et on ne réussit ensuite à débarrasser le caoutchouc précipité, qu'avec beaucoup de peine, des dernières traces de ce solvant.

J'ai controlé aussi les méthodes publiées récemment par Harries et C. O. Weber [1].

On lira plus loin les résultats de ces recherches ; mais, dès à présent je puis dire que, si ces méthodes réalisent un progrès marquant pour l'analyse des caoutchoucs manufacturés, elles peuvent être remplacées avec avantage, pour les caoutchoucs bruts, par le procédé plus simple que je vais exposer.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, **1902**, p. 657 ; **1903**, p. 314 ; **1904**, p. 201.

J'ai cherché tout d'abord à éviter le passage de solutions de caoutchouc à travers des filtres de papier. Après plusieurs essais avec divers solvants, je me suis arrêté au procédé suivant qui permet de déterminer en une seule opération le caoutchouc pur, les résines et les impuretés insolubles du caoutchouc brut.

L'échantillon moyen découpé en menues lanières est d'abord desséché à poids constant sous l'exsiccateur à acide sulfurique.

Dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes on attaque 2 grammes de substance avec de l'éther de pétrole; on agite de temps à autre et laisse reposer jusqu'à ce que la dissolution paraisse complète. Ceci demande au plus 24 heures. On emplit jusqu'à la marque avec de l'éther de pétrole, agite bien et laisse au repos pendant quelque temps.

Dans l'intervalle on a garni un petit tube d'Allihn, tel qu'il est en usage dans les laboratoires d'analyse des sucres (1), d'une couche de 1 à 1 1/2 centimètre de coton de verre. On sèche et tare l'appareil puis on le dispose sur un ballon jaugé de 50 centimètres cubes. On filtre la solution de caoutchouc jusqu'à la marque puis porte sur un autre ballon. Les premiers 50 centimètres cubes sont recueillis en un temps qui ne dépasse pas un quart d'heure. Pendant le filtrage on tient l'orifice du tube couvert avec un verre de montre.

Après avoir passé le contenu du flacon à dissolution et rassemblé sur le filtre toutes les substances insolubles en lavant avec un peu d'éther de pétrole, on sèche et pèse le tube. On connaît ainsi la proportion des impuretés non solubles de 2 grammes du caoutchouc analysé.

On passe les premiers 50 centimètres cubes filtrés dans un matras taré de 200 centimètres cubes environ, lave avec un peu d'éther de pétrole, de façon à ce que le volume total atteigne environ 60 centimètres cubes et verse dans le matras, en agitant, 70 centimètres cubes d'alcool absolu. On bouche, agite vivement pendant *quelques minutes*. Le caoutchouc pur précipité s'est en général rassemblé en un caillot; quelquefois il adhère aux parois. Quoiqu'il en soit il est toujours facile de décanter le mélange éther de pétrole et alcool, liquide limpide ou presque limpide. On lave le caoutchouc avec un peu d'alcool en le malaxant avec un agitateur. On sèche maintenant le matras et son contenu à l'étuve à 100° en facilitant par un courant d'air l'expulsion des vapeurs. Je me suis assuré qu'il n'est pas nécessaire pour cela d'employer un courant d'un gaz indifférent. En pesant l'appareil on obtient la proportion du caoutchouc pur contenu dans 1 gramme de l'échantillon.

Enfin l'évaporation de la liqueur et d'alcool de lavage donne le poids de résine également pour 1 gramme de caoutchouc étudié.

On voit que cette méthode est simple; toute l'analyse peut être faite en 2 jours. Les résultats obtenus en ce qui concerne la teneur en résines, concordent à moins de 1/2 % près avec ceux que donne l'extraction par l'acétone dans l'appareil de Soxhlet, comme on le voit par le tableau comparatif suivant :

Numéro de l'essai	Extraction au Soxhlet	Nouveau procédé	Numéro de l'essai	Extraction au Soxhlet	Nouveau procédé
1.	6,86 %	7,10 %	4.	5,01 %	4,90 %
2.	13,90 »	14,30 »	5.	2,10 »	2,30 »
3.	10,48 »	10,25 »	6.	4,29 »	4,45 »

II. — *Ibid.*, p. 215.

Je passe maintenant à l'étude des procédés de Harries et de Weber (2). Ces auteurs ont réussi à mettre l'hydrocarbure caoutchouc sous la forme d'un dérivé à rapport constant avec le caoutchouc pouvant être isolé d'avec toutes les substances d'origine et nature diverses susceptibles d'entrer dans un caoutchouc vulcanisé. Cette réalisation d'une idée longtemps poursuivie par les analystes marque un important progrès dans ce genre si délicat d'analyse immédiate.

J'ai contrôlé leurs données et réuni quelques observations sur la technique et la précision de ces procédés.

En ce qui concerne celui de Harries d'abord, j'ai reconnu qu'il n'est pas pratique d'opérer sur beaucoup plus de 1 gramme de caoutchouc. J'ai trouvé inutile de dessécher au préalable le benzène sur du sodium. Je commence par débarrasser l'échantillon coupé en fins morceaux de ses résines en l'extrayant durant 6 heures à l'acétone. Après ce traitement, je sèche à fond en maintenant la substance pendant 2 heures au bain-marie avec un courant de gaz carbonique puis en la plaçant pendant 1 jour sous l'exsiccateur sulfurique à vide. Je place dans un becherglas de 150 à 200 centimètres cubes environ 1 gramme du caoutchouc exactement pesé, ajoute environ 75 centimètres cubes de benzène et abandonne quelques heures à la température ordinaire jusqu'à complet gonflement du caoutchouc. On active cette opération en agitant la substance avec le tube de verre qui va servir au dégagement de l'acide nitreux. Ce tube ne doit pas être trop long — 15 centimètres au plus — car il sera à peser avec

(1) C'est un petit tube à essais dont le fond est étiré en une pointe ouverte, autrement dit un entonnoir à parois cylindriques.
(2) *Moniteur Scientifique, loc. cit.*

le becherglas ; mais il faut le choisir de diamètre un peu fort pour éviter qu'il s'obstrue pendant le traitement nitreux. S'il s'agit de caoutchouc brut, la substance est dissoute après 24 heures au plus.

Comme source d'acide nitreux je me sers d'amidon (20 grammes) que j'attaque dans un matras de 500 centimètres cubes par 80 centimètres cubes d'acide nitrique de densité 1,3. Je porte au bain-marie en agitant fréquemment jusqu'à ce que la première réaction se déclare. On éloigne du bain-marie pour laisser passer la première réaction vive ; cette précaution est nécessaire car sans cela il devient impossible malgré tous les soins de débarasser le gaz des particules d'acide nitrique entraînées. Après quelques minutes le dégagement tumultueux se calme ; on relie alors le matras au reste de l'appareil en le bouchant avec un liège à bouchon de deux ouvertures, l'une livrant passage à un entonnoir à boule et robinet, l'autre au tube de dégagement. Le gaz traverse de bas en haut une éprouvette à pied garnie d'acier phosphorique fondu en cylindres, puis il arrive dans le matras contenant la solution benzénique du caoutchouc.

On réchauffe doucement le générateur nitreux avec une flamme directe qui permet le réglage d'un courant de gaz régulier. Lorsque celui-ci se ralentit vers la fin, on verse par l'entonnoir à boule une nouvelle dose de 80 centimètres cubes d'acide nitrique $d = 1,3$.

Durant l'absorption du gaz nitreux, on agite le contenu du becherglas avec le tube à dégagement et l'on remplace éventuellement le benzène évaporé. Après 2 heures de traitement l'opération peut être considérée comme complète dans tous les cas. Après 1 heure de repos, on sépare le benzène du nitrosite précipité en passant sur un petit filtre, on lave becherglas et filtre à l'éther de pétrole, rejette dans le vase les particules de nitrosite qui auraient pu passer sur le filtre et sèche becherglas et tube agitateur, à poids constant dans l'exsiccateur à vide.

On reprend par 50 centimètres cubes environ d'acétone, chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution complète, passe sur un filtre taré et lave à l'acétone.

Après dessiccation on pèse à nouveau le becherglas et son agitateur. On pèse d'autre part le filtre contenant le produit insoluble et l'on calcule par différence la quantité de nitrosite. On a

$$\frac{\text{Caoutchouc}}{\text{Nitrosite}} = \frac{2\,C^{10}H^{16}}{C^{20}H^{30}Az^{6}O^{14}} = \frac{136}{289}.$$

Je précise les quelques modifications apportées au procédé de Harries. J'ai constaté qu'il suffit d'un seul traitement par le gaz nitreux pour former quantitativement le nitrosite. Il est donc inutile, comme le recommande l'auteur, de recommencer ce traitement plusieurs fois et d'attendre des journées. Je préfère ne pas rassembler ce nitrosite sur un filtre taré ; je le pèse dans le becherglas où il s'est formé et aux parois duquel il adhère fortement. Le séchage est plus rapide que sur un filtre. Ceci m'a conduit à peser en même temps le tube adducteur dont l'orifice est toujours garni vers l'intérieur de substance difficile à enlever mécaniquement. Enfin je me sers pour laver le nitrosite d'éther de pétrole et non de benzène parce que les dernières traces de benzène sont difficiles à chasser complètement sous l'exsiccateur à vide.

Je passe à l'examen du procédé décrit par Weber. J'ai suivi de point en point ses prescriptions et rencontré d'abord quelques difficultés à l'emploi d'un simple tube pour le chauffage du nitrate de plomb. Ce sel foisonne beaucoup durant sa décomposition et le tube éclate ou se déforme presqu'à chaque fois. J'ai trouvé préférable de me servir d'une petite cornue en verre peu fusible que je chauffe avec un Bunsen à forte flamme en interposant une plaque d'amiante. Les cornues ne peuvent servir qu'une fois. Pour sécher le gaz j'emploie la même éprouvette à pied garnie d'anhydride phosphorique en bâtons.

Le caoutchouc brut préparé comme précédemment est dissous dans un Becherglas de 150 à 200 centimètres cubes avec environ 75 centimètres cubes de benzène pour 1 gramme. Pour le reste j'ai opéré comme Weber, sauf en ce qui concerne l'emploi d'éther de pétrole au lieu de benzène comme liqueur de lavage. Après avoir séché et pesé le becherglas avec le tube, j'ai repris par l'acétone et passé au filtre taré. L'opération est nette et rapide. En général il a suffi de 100 centimètres cubes environ d'acétone ; cette liqueur a été versée dans 800 centimètres cubes d'eau contenue dans un matras de 1 litre. Après avoir bouché le vase et l'avoir vigoureusement agité pendant 10 minutes, je l'ai abandonné à lui-même pendant 24 heures avant de filtrer. Ici je me suis heurté à une sérieuse difficulté. Le filtrage est lent, même à travers un filtre d'assez grande surface. Il a souvent fallu plus d'un jour pour filtrer et laver. Il faut de plus ne pas sécher à une température supérieure à 60°, car si l'on atteint 90° comme l'avait d'abord recommandé Weber, on voit souvent le nitrosite déflagrer.

Le poids du composé multiplié par 0,5965 donne le poids du caoutchouc contenu dans l'échantillon analysé.

Comme résidu de l'extraction acétonique, il reste sur le filtre taré, en même temps que des matières minérales, les albuminoïdes du caoutchouc. Weber dose l'azote dans ce résidu pour en déduire la proportion d'albumine du caoutchouc pesé. Je doute que cette albumine soit inaltérée après le traitement nitreux et j'estime qu'il serait préférable d'appliquer le procédé de Kjeldahl au caoutchouc lui-même, malgré la difficulté qu'on éprouve à brûler la substance.

Je n'ai pas trouvé indispensable de prendre toutes les précautions indiquées par l'auteur pour se mettre à l'abri de toutes traces d'humidité, benzène séché par du sodium, etc.

Voici les résultats comparés fournis par les trois méthodes dont nous disposons actuellement pour l'analyse des caoutchoucs.

Sorte essayée	Ancienne méthode dosage des résines par extraction à l'acétone		Méthode de Harries		Méthode de Weber
I. Caoutchouc de la Nouvelle-Guinée.	Caoutchouc . . .	77,47 %	Caoutchouc.	77,81	79,39
	Insoluble	5,41 »	Insoluble dans l'acétone	11,12	12,26
	Résines	15,10 »			
		97,98 %			
II. Autre échantillon, même sorte.	Caoutchouc.	70,34		69,91	70,35
	Insoluble	9,31		10,13	6,64
	Résines	20,57			
		100,22			
III. Caoutchouc du Cameroun .	Caoutchouc.	70,10		72,37	70,13
	Insoluble	19,85		18,27	18,27
	Résines	9,60			
IV. Caoutchouc d'origine inconnue.	Caoutchouc.	51,50		51,50	—
	Insoluble	1,38		18,27	—
	Résines	46,90			
		99,78			
V. Caoutchouc de Castilloa de la Nouvelle-Guinée.	Caoutchouc.	89,25		51,50	—
	Insoluble	0,90		3,73	—
	Résines	10.25			
		100,40			
VI. Caoutchouc de Castilloa du commerce.	Caoutchouc.	84,85		89,38	—
	Insoluble	0,80		2,89	—
	Résines	14,30			
		99,95			
VII. Caoutchouc de sapium de l'Amazone.	Caoutchouc.	90,55		94,00	93,41
	Insoluble	2,35		4,62	2,13
	Résines	7,10			
		100,00			
VIII. Caoutchouc du Manihot Glaziovii récolté dans l'Afrique occidentale allemande.	Caoutchouc.	70,80		71,72	68,47
	Insoluble	26,45		28,71	31,13
	Résines	4,90			
IX. Caoutchouc de racines provenant d'un Hévéa.	Caoutchouc.	80,00		91,68	93,76
	Insoluble	18,20		7,86	10,07
	Résines	2,30			
X. Caoutchouc d'une euphorbiacée de l'Amazone.	Caoutchouc.	90,80		88,29	90,64
	Insoluble	3,25		9,39	10,77
	Résines	4,45			

Pour donner une vue d'ensemble des résultats comparés fournis par les différentes méthodes, nous les groupons dans les tableaux suivants :

I

CAOUTCHOUC % DE L'ÉCHANTILLON DESSÉCHÉ :

Nature du caoutchouc	Par précipitation à l'alcool de la solution dans l'éther de pétrole	Par la méthode de Harries	Par la méthode de Weber
I. Castilloa, Nouvelle-Guinée	77,47	77,81	79,39
II. » autres échantillons	70,34	69,91	70,35
III. Caoutchouc du Cameroun . . . . , ...	70,10	72,37	70,13
IV. ?	51,50	51,50	—
V. Castilloa, Nouvelle-Guinée	89,25	89,38	—
VI. Castilloa commercial	84,85	90,60 92,62	90,51
VII. Sapium de l'Amazone.	90,55	94,00 96,09	91,26
VIII. Manihot Glaziovii	70,80	71,72	93,41
IX. Racine d'Hévéa	80,00	91,68	68,47
X. Euphorbiacée de l'Amazone	90,80	88,29	93,76 90,64

Total de matériaux insolubles :

I.	5,41 %	11,12 %	12,96 %
II.	9,31 »	10,13 »	6,64 »
III.	19,85 »	18,27 »	15,84 »
IV.	1,38 »	3,73 »	—
V.	0,90 »	8,63 »	—
VI.	0,80 »	2,89 »	3,13 »
		2,28 »	3,81 »
VII.	2,35 »	4,62 »	2,13 »
		4,55 »	
VIII.	26,45 »	28,71 »	31,13 »
IX.	18,20 »	7,86 »	10,07 »
X.	3,25 »	9,39 »	10,77 »

De ces analyses et de divers essais portant sur ces mêmes échantillons, je tire la conclusion que, dans l'analyse d'un caoutchouc brut avant le traitement par Az^2O^3 ou Az^2O^4, il importe d'éliminer d'abord la résine (par extraction à l'acétone). Faute de cette précaution, on peut avoir des résultats sensiblement trop élevés, jusqu'à 4 %. Dans d'autres cas la différence peut-être faible, ou même nulle, ce qui montre que toutes les résines du caoutchouc ne se comportent pas de même à l'égard des oxydes d'azote. J'ai vérifié directement que certaines de ces résines, isolées par l'extraction acétonique et traitées en solution benzénique par l'oxyde azotique ou les vapeurs nitreuses, donnent des dérivés solubles dans l'acétone mais insolubles dans le benzène.

On voit que les méthodes de Harries et de Weber donnent des résultats assez concordants. L'écart le plus grand observé pour le caoutchouc n° 8 est d'environ 2 1/2 %. Dans l'espèce on ne peut pas pour cela incriminer les méthodes ni d'ailleurs choisir entre elles, je les considère comme équivalentes; mais toutes deux présentent une cause d'erreur assez grave, du fait que je viens de signaler que certaines résines donnent des dérivés nitrosés qui se comportent comme celui du caoutchouc à l'égard des solvants.

C'est ainsi que pour les échantillons VI, VII et IX ces méthodes donnent des chiffres certainement trop élevés pour la teneur en caoutchouc. L'écart d'avec le dosage direct est de 4 à 6 % et même pour le dernier près de 12 % *en plus*. L'examen des chiffres montre que c'est la méthode ici qui est en défaut. La somme des résultats obtenus dépasse 100, souvent de plusieurs unités.

Je résume ainsi mon étude sur ces procédés d'analyse :

1° Les méthodes de Harries et de Weber, conduisent, comme teneur en caoutchouc réel des caoutchoucs bruts à des résultats assez concordants.

2° En raison de sa commodité d'exécution, je préfère la méthode de Weber modifiée comme je l'ai indiqué.

3° Les deux méthodes fournissent pour certains échantillons une teneur en caoutchouc beaucoup trop élevée.

4° De même les chiffres trouvés pour l'insoluble du caoutchouc sont généralement trop forts et presque toujours inexacts.

5° Ces deux méthodes n'offrent pas d'avantage sur la méthode directe de dissolution dans l'éther de pétrole et précipitation par l'alcool. Sa simplicité et son exactitude, aussi grande qu'on peut le demander pour l'analyse immédiate de semblables produits, la recommandent d'ailleurs pour l'analyse des caoutchoucs bruts.

Ces conclusions ne s'appliquent pas aux caoutchoucs manufacturés pour lesquels l'analyse directe par solvants fait défaut. Dans ce cas les méthodes de Weber ou de Harries restent seules applicables et, sauf contrôle, conduisent à d'excellents résultats.

Sur la décomposition du caoutchouc para au moyen de l'ozone

Par M. C. **Harries**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXVII (**1904**), p. 2708).

Jusqu'ici aucune des réactions essayée pour la décomposition progressive de la molécule du caoutchouc n'a donné de résultats appréciables. Le permanganate qui a été employé avec grands succès à l'étude de la molécule des terpènes attaque à peine le caoutchouc. J'ai fait avec ce réactif l'essai suivant : une solution benzénique de 2 grammes de caoutchouc dans 200 centimètres cubes a été agitée pendant 30 heures avec une solution aqueuse de 3,1 gr. de permanganate de potassium dans 150 centimètres cubes d'eau. Le permanganate était alors complètement décoloré. La solution benzénique décantée a laissé à l'évaporation un sirop épais, incolore, dont les propriétés à l'égard des solvants n'ont plus rien de celles du caoutchouc. Cependant l'analyse conduit à la formule inaltérée $C^{10}H^{16}$.

De la lessive alcaline on a pu isoler une petite quantité d'un acide gras.

Il semblerait que le caoutchouc a été simplement dépolymérisé par le traitement au permanganate. Je me propose d'examiner cette action de plus près.

Quant aux nitrosites que j'ai obtenus en faisant agir l'acide nitreux sur le caoutchouc [1], je n'ai pas

(1) *Moniteur Scientifique*, **1904**, p. 201.

réussi à en dériver des composés définis instructifs de la structure de la molécule caoutchouc. Il n'est pas impossible que cette molécule subisse sous l'action de l'acide nitreux des modifications assez profondes. On ne peut par suite faire grands fonds sur l'étude des produits d'oxydation de ces nitrites.

J'ai trouvé depuis, dans l'action de l'ozone, une voie de décomposition du caoutchouc qui m'a donné des résultats intéressants.

J'ai fait voir, dans une série de mémoires [1] que les combinaisons non saturées traitées par l'ozone soit directement, soit en solution aqueuse fixent la molécule de l'ozone à chacune des double-liaisons de la molécule. Les *ozonides* ainsi obtenus, composés explosibles, bouillis avec de l'eau se transforment en aldéhyde ou cétone avec production d'eau oxygénée :

$$>C=C< + O^3 = >\underset{O:O:O}{C—C}< + H^2O = >CO + >CO + H^2O^2.$$

J'ai étendu ces réactions à l'étude du caoutchouc.

A l'état sec, le caoutchouc para non vulcanisé est bien plus difficilement attaqué par l'ozone que le caoutchouc vulcanisé ; cependant l'attaque réussit bien en solution chloroformique. On obtient par évaporation du solvant un résidu vitreux ayant tous les caractères d'un ozonide, déflagrant sur la lame de platine, donnant par ébullition avec l'eau beaucoup d'eau oxygénée, etc. Ce produit n'a plus aucune des caractéristiques de solubilité du caoutchouc. Il est aisément soluble dans l'alcool, l'acide et l'éther acétique, le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole. Pour le purifier, on le reprend par l'éther acétique et précipite par l'éther de pétrole. L'opération a été recommencée 4 fois et le produit séché dans le vide a été analysé.

	Calcul pour :			Trouvé :				
	$C^{10}H^{16}O^3$	$C^{10}H^{16}O^6$	$C^{10}H^{16}O^9$	I	II	III	IV	V
C	65,21	51,72	42,84	48.84	49,06	47,76	51,67	52,39
H	8,75	6,90	5.76	6,90	6,95	6,71	6,79	7,00

Le groupement $C^{10}H^{16}$ de la molécule caoutchouc a donc fixé deux groupes ozone. La grandeur moléculaire a été trouvée voisine de 526, tandis que la molécule $2 \times C^{10}H^{16}O^6$ exige 464. Il est donc prouvé que, comme pour les nitrosites, l'ozonide est un produit de dépolymérisation de la molécule élevée caoutchouc. Il n'est pas bien établi que le produit est homogène et ne contient pas de groupement $3 \times C^{10}H^{16}O^6$. Je note que mon ozonide contenait toujours un peu de chlore, n'ayant pu être débarrassé à fond du chloroforme.

Ce produit a été traité par l'eau. Après une courte ébullition, la solution aqueuse offre les caractères suivants :

1° Forte réduction de la liqueur de Fehling ou de la solution ammoniacale de nitrate d'argent.
2° Coloration brune et formation de résines avec les alcalis concentrés.
3° Forte réaction du pyrrol avec ammoniaque et acide acétique.
4° Odeur irritante des vapeurs produites à l'ébullition.
5° Formation d'eau oxygénée.

Les réactions 1 à 4 sont caractéristiques de la formation des kéto et di-aldéhydes, l'aldéhyde lévulique et l'aldéhyde succinique décrits par moi [2].

Comme pour les hydro-carbures moins complexes précédemment étudiés, il y a dans ce cas séparation d'aldéhydes. J'ai cherché d'abord à isoler et caractériser ces aldéhydes ; mais j'ai laissé cette voie pour en suivre une plus simple caractérisant la nature des produits de décomposition.

En faisant bouillir au refrigérant à reflux, pendant longtemps, l'ozonide avec de l'eau, tout se dissout à la longue et la réaction de l'eau oxygénée disparaît. Celle-ci a oxydé les aldéhydes primitifs en acides correspondants. Si l'on distille maintenant, la vapeur d'eau entraîne les produits volatils non oxydés, l'acétone et l'aldéhyde lévulique facile à caractériser dans le condensat par son dérivé phénylhydrazinique fusible à 197°, il reste dans l'appareil un sirop jaune clair qui abandonne bientôt des cristaux fondant à 195°. Si l'on distille ce résidu, il passe sous 10 millimètres de pression à 140-150° de l'acide lévulique presque pur représentant environ 70 °/₀ de la quantité théorique. L'identification en a été faite au moyen de la phénylhydrazone bien cristallisée, fondant à 108° C.

	Calculé pour $C^{11}H^{14}Az^2O^2$	Trouvé
C	64,02	63,59
H	6,84	7,44
Az	13,62	13,53

(1) *Ber. d. chem. G.*, XXXVII (**1904**), pp. 839, 842 et 845.
(2) *Ber.*, XXXI (**1898**), XXXVII et *ibid.* XXXV (**1902**), p. 1183.

Vers 170-190° la distillation s'accompagne d'une décomposition. On recueille alors un acide, le même qui cristallise directement, qu'on a reconnu être un acide succinique (1), sans toutefois pouvoir l'identifier à l'un des acides succiniques connus. Je suis occupé pour le moment à éclaircir sa constitution.

D'après le produit principal de l'oxydation, l'acide lévulique, dérivant de l'aldéhyde primairement formé nous pouvons conclure avec sûreté à l'existence, dans la molécule simple du caoutchouc de deux doubles liaisons :

$$\begin{matrix} C \diagdown \\ C \diagup \end{matrix} C : CH.\ CH^2.\ CH^2.\ C : CH.\ \underset{CH^3}{C} <$$

Ce complexe existe sans doute deux ou trois fois dans la molécule de l'ozonide, réuni par le reste d'où dérive l'acide cristallisé.

Je note tout particulièrement qu'il ne s'est pas formé dans ces réactions la plus petite trace d'acide oxalique. Il est donc prouvé que cet acide trouvé dans toutes les oxydations du caoutchouc tentées jusqu'ici n'est pas un produit de décomposition direct.

Le problème de décomposition progressive du caoutchouc me paraît résolu en principe par la méthode que je viens d'exposer. Elle est aussi simple qu'on peut le souhaiter, n'est accompagnée d'aucune formation de résine ou de produits noirs et aucun des produits formés ne peut échapper à l'observation.

Je signale en passant que les ozonides offrent la propriété générale d'émettre des rayons qui agissent sur la plaque photographique peut être plus activement que l'ozone lui-même. Le caoutchouc-ozonide possède cette propriété à un degré très marqué.

J'adresse mes remerciements à MM. les Drs F. Reuter, G. Hans, Muller et K. Langheld qui m'ont aidé dans le cours de ces recherches que je complète dans ce moment et au sujet desquelles j'espère pouvoir publier prochainement de nouveaux résultats.

Causes d'erreurs dans l'évaluation de la valeur industrielle des caoutchoucs bruts.

(Résumé d'après le *Journal d'agriculture tropicale*, juillet **1904**, p. 211).

En évaluant la valeur d'un caoutchouc commercial d'après son rendement en caoutchouc déchiqueté, on peut commettre des erreurs parfois importantes si la sorte sur laquelle on opère a été mal récoltée ou provient de végétaux dont le latex contient des matières solubles.

L'auteur cite comme exemple le *Manihot Gleziovii* dont le lait contient en chiffres ronds :

Eau	70 °/0
Caoutchouc	20 »
Substances solubles	10 »

Par coagulation spontanée du latex, il se forme un caillot qui englobe presque toute la masse des substances solubles du sérum en sorte que le caoutchouc supposé sec contiendra 66 °/0 de caoutchouc et 34 °/0 de substances autres. Celles-ci, isolées par évaporation du sérum débarrassé du caoutchouc se présentent en une masse friable, souffleuse, azotée, qui, après dessiccation, n'est plus que *partiellement* soluble dans l'eau. Ce produit n'a aucune valeur industrielle et doit être considéré comme une charge inerte très difficile à séparer en totalité du caoutchouc, même par des bouillissages répétés.

Comme, dans les essais de rendement pratique, on se contente le plus souvent d'un seul bouillissage et d'une rapide mise en feuilles au déchiqueteur, le caoutchouc ainsi mal épuré contient encore des portions de ces substances qui peuvent être importantes. Le rendement d'échantillonage ainsi déterminé peut être faux de plusieurs unités.

Il serait intéressant de savoir comment se comportent ces substances extractives dans l'analyse du caoutchouc d'après Harries, Weber, ou selon la méthode de Fendler Steglitz.

L'auteur signale une autre cause d'erreurs d'estimation pour ces sortes de caoutchoucs molles et plus ou moins résineuses. C'est la teneur en cendres fixes qui, dans certains cas, peut atteindre et dépasser même 5 °/0 du poids du caoutchouc déchiqueté sec.

Ainsi, pour la sorte dite : « Madagascar Niggers », récoltée sur l'*Euphorbia Intisy*, dans les brousses du Sud de Madagascar, il n'est pas rare de trouver dans la feuille de caoutchouc parfaitement lavée par les moyens mécaniques habituels jusqu'à 6 et 8 °/0 de substance minérale.

L'essai de rendement d'un échantillon de semblables caoutchoucs devrait être, dans tous les cas, complété par une détermination des cendres, sinon l'acheteur s'expose à payer 5, 6, 8 unités de poids déchiqueté comme si c'était du caoutchouc, alors qu'il a affaire à un mélange de gomme et de sable (2).

---

(1) Son sel ammoniacal distillé avec de la poudre de zinc donne la réaction du pyrrol.

(2) Sans compter les résines, solubles à l'acétone, qui, pour certaines sortes, représentent aussi des quantités non négligeables.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Sur la détermination de l'acide phosphorique des scories de Thomas soluble dans l'acide citrique.

Par **M. R. Sorge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 393.)

« L'union des stations d'essais agricoles de l'empire allemand » a pris à l'unanimité, dans sa dix-neuvième assemblée générale à Cassel le 20 septembre 1903, les décisions suivantes :

a) Il y a lieu, lors de la détermination, par la méthode de « l'union » — méthode de Böttcher — de l'acide phosphorique soluble dans les scories de Thomas, d'examiner par le procédé de O. Kellner (*Chem. Ztg.* **1902**, 1151) si cette méthode ne peut pas conduire à un résultat inexact, notamment trop élevé. Si la réaction de Kellner donne un résultat positif, il y a lieu de séparer la silice avant de précipiter l'acide phosphorique. On signalera le fait dans le rapport d'analyse.

On opère comme il suit pour précipiter la silice :

On évapore à consistance simpeuse et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs chlorhydriques 100 centimètres cubes d'extrait citrique additionné de 7,5 cc. d'acide chlorhydrique d — 1,12 ou de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant. Ce résidu est repris avec 1,5 à 2,0 cc. d'acide chlorhydrique $d = 1,12$ et une quantité d'eau suffisante pour porter le volume à 100 centimètres cubes. On détermine l'acide phosphorique par la méthode directe dans 50 centimètres cubes de liquide filtré.

b) Pour précipiter directement l'acide phosphorique on traite 50 centimètres cubes d'extrait citrique de scorie fraîchement préparé par 50 centimètres cubes de mixture citro-magnésienne. Cette mixture se prépare de la façon suivante :

α) Mixture magnésienne : 530 grammes de chlorure de magnésium, 700 grammes de chlorure d'ammonium, 3,5 litres d'ammoniaque à 8 °/₀ et 6,5 litres d'eau.

β) Solution de citrate d'ammoniaque : 2 000 grammes d'acide citrique et une quantité suffisante d'ammoniaque à 20 °/₀ pour faire 10 litres.

γ) On mélange partie égales des solutions α) et β) pour obtenir la mixture citro-magnésienne.

c) La seule méthode autorisée pour la détermination de l'acide phosphorique dans les engrais est la méthode directe de Böttcher (les phosphates bruts ne sont provisoirement pas envisagés).

D'après cette décision, les stations d'essais vont analyser soudainement par cette nouvelle méthode les scories de Thomas, alors que les commerçants les ont achetées sous la garantie ancienne. Je ne poserai pas la question de justification de cette mesure ; je m'occuperai seulement des points suivants :

1° La nouvelle méthode permet celle d'obtenir un précipité d'acide phosphorique exempt de silice ?

2° La solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate d'ammonium est-elle plus grande que celle de la quantité de silice à séparer.

3° Comment peut-on expliquer la différence des résultats obtenus au moyen de la nouvelle et de l'ancienne méthode pour des scories très pauvres en silice ?

Des essais minutieux que j'ai effectués dans le laboratoire de la fabrique d'engrais de Rendsbourg m'ont conduit à ce résultat surprenant que la teneur en silice du précipité phosphorique est presque exactement la même quand on opère par l'ancienne ou par la nouvelle méthode.

Les scories examinées étaient très pauvres en silice. A titre de contrôle nous les avons confiées à la station d'essais de Kiel. On y a jugé nécessaire, dans la plupart des cas, la séparation de la silice et les résultats ainsi obtenus concordent très bien avec ceux que nous avons obtenus par cette méthode. Par contre on obtient des résultats très différents par l'ancien et par le nouveau procédé, comme le montre le tableau suivant.

TABLEAU I

Numéros	Garantie °/₀	Sans séparation de SiO^2 P^2O^5 °/₀	Après séparation de SiO^2 P^2O^5 °/₀	Différence
1.	14	13,39	13,39	0,59
2.	15	14,77 (1)	14,11 (1)	0,66
3.	15	15,04	14,23	0,81
4	15	14,82	14,22	0,60
5 a	16	16,18	15,55	0,63
5 b	16	16,34	15,49	0,85
6.	16	16,05	15,26	0,79

(1) Résultats de Kiel : 14,68 °/₀ et 14,04 °/₀.

On pourrait penser que les différences observées correspondaient à sa teneur en acide silicique ou en silicates, pesés dans le premier cas et pas dans le second. Pour vérifier cette supposition on détermina la silice dans tous les précipités phosphoriques. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Numéros	Garantie	Quantité de SiO^2 dans le $P^2O^7Mg^2$		Numéros	Garantie	Quantité de SiO^2 dans le $P^2O^7Mg^2$	
		sans séparer la silice (milligr.)	en séparant la silice (milligr.)			sans séparer la silice (milligr.)	en séparant la silice (milligr.)
1. . . .	14	1,3	1,1	5 { *a* . .	16	1,3	1,1
2. . . .	15	1,3	0,9	5 { *b* . .	16	1,3	1,5
3. . . .	15	1,1	1,2	6. . . .	16	1,2	1,2
4. . . .	15	1,2	1,2				

On trouve donc dans les précipités phosphoriques la même quantité de silice, qu'ils soient obtenus par la première ou par la seconde méthode. Le nouveau procédé préconisé ne remplit donc pas le but auquel il tend.

J'ai cherché ensuite à déterminer l'acide phosphorique dans le filtratum des résidus de silice. La somme du pyrophosphate de magnésium ainsi trouvé et la quantité de silice devait être approximativement égale au pyrophosphate primitif. Cependant, dans tous les cas, on trouva une différence de plusieurs milligrammes de $Mg^2P^2O^7$. On effectuait naturellement la précipitation avec de la mixture magnésienne ordinaire additionnée de solution de Maercker. C'est le procédé usité dans les stations d'essai pour la détermination de l'acide phosphorique soluble dans l'eau ou total, c'est aussi la méthode de l'Union des fabricants allemands d'engrais ».

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Grammes $Mg^2P^2O^7$		SiO^2 (grammes)	Somme (grammes)	Grammes $Mg^2P^2O^7$		SiO^2 (grammes)	Somme (grammes)
initial	dans le filtratum de SiO^2			initial	dans le filtratum de SiO^2		
0,1092	0,1032	0,0013	0,1045	0,1264	0,1220	0,0013	0,1233
0,1046	0,1011	0,0011	0,1022	0,1215	0,1189	0,0011	0,1200
0,1154	0,1104	0,0013	0,1117	0,1277	0,1220	0,0013	0,1233
0,1102	0,1061	0,0009	0,1070	0,1210	0,1178	0,0015	0,1193
0,1175	0,1129	0,0011	0,1140	0,1253	0,1204	0,0012	0,1216
0,1112	0,1026	0,0012	0,1038	0,1192	0,1159	0,0012	0,1171
0,1133	0,1074	0,0012	0,1086				

Exprimée en $^0/_0$ de P^2O^5, la différence entre le $Mg^2P^2O^7$ initial et la somme de la silice renfermée dans le précipité et de l'acide phosphorique du filtratum, est représentée par les valeurs suivantes.

TABLEAU IV

Proportion de P^2O^5 dans le précipité initial $^0/_0$	Proportion de P^2O^5 dans la somme (SiO^2 + 2e précipité d'acide phosphorique) $^0/_0$	Différence $^0/_0$	Proportion de P^2O^5 dans le précipité initial $^0/_0$	Proportion de P^2O^5 dans la somme (SiO^2 + 2e précipité d'acide phosphorique) $^0/_0$	Différence $^0/_0$
13,98	13,37	0,61	16,18	15,78	0,40
13,39	13,08	0,31	15,54	15,36	0,18
14,77	14,30	0,47	16,34	15,78	0,56
14,11	13,70	0,41	15,49	15,27	0,22
15,04	14,59	0,45	16,04	15,57	0,47
14,23	13,29	0,94	15,26	14,99	0,27
14,51	13,75	0,76			

On ne peut expliquer ces différences que par la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate d'ammonium. Car la précipitation de l'acide phosphorique dans le filtratum de la silice s'effectuait après addition de solution de Maercker. Bolis a montré (*Chem. Zeit.* **1903**, 1151) que cette solubilité est d'environ 0,457 $^0/_0$. Ce résultat vient à l'appui de mon hypothèse.

Mais, pour obtenir une preuve plus concluante, on effectua la même précipitation que ci-dessus mais sans addition préalable de liqueur de Maercker c'est-à-dire en l'absence de citrate d'ammonium., Les résultats obtenus ainsi sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V

Gr. de $Mg^2P^2O^7$ primitif	Gr. SiO^2 + ($Mg^2P^2O^7$ dans le filtratum de la silice) en présence de citrate	Gr. SiO^2 + ($Mg^2P^2O^7$ dans le filtratum de la silice) en l'absence de citrate	Gr. de $Mg^2P^2O^7$ primitif	Gr. SiO^2 + ($Mg^2P^2O^7$ dans le filtratum de la silice) en présence de citrate	Gr. SiO^2 + ($Mg^2P^2O^7$ dans le filtratum de la silice) en l'absence de citrate
0,1154	0,1130	0,1151	0,1271	0,1224	0,1267
0,1161	0,1134	0,1164	0,1133	0,1088	0,1131

Les chiffres de la première et de la troisième colonne concordent d'une façon presqu'absolue.

Nos essais nous conduisent donc aux conclusions suivantes :

1° La soi-disant séparation de la silice par la méthode de l'union conduit à l'obtention d'un précipité de phosphate qui renferme autant de silice que lorsqu'on n'a pas effectué l'opération préconisée.

2° La solubilisation du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate d'ammonium est notablement supérieure à la quantité de silice précipitée avec lui. Cette conclusion est limitée aux scories à faible teneur en silice; je n'avais pas à ma disposition de scorie donnant une forte séparation de flocons siliceux dans la réaction de Kellner.

3° Le fait qu'on obtient. par la méthode actuelle de l'Union des résultats plus faibles que ceux que donne le procédé usuel, doit être attribué à l'augmentation de solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien par le citrate.

Il semble aussi que c'est un peu une affaire individuelle et de sentiment de déterminer, d'après la réaction de Kellner, si une scorie doit être ou non soumise au traitement d'élimination de la silice.

A diverses reprises nous avons vu une même station d'essai déclarer ce traitement nécessaire pour l'un, inutile pour l'autre de deux échantillons d'une même scorie. J'ai moi-même obtenu, sur un un même échantillon deux fois un résultat négatif et une fois un résultat positif par la réaction de Kellner.

On savait depuis longtemps qu'en employant les méthodes usuelles on précipitait la silice et ses sels en même temps que l'acide phosphorique; on savait aussi que le phosphate ammoniaco-magnésien était un peu soluble dans le citrate. On avait donc conservé la méthode usuelle comme une méthode par compensation. Il est donc incompréhensible que l'Union veuille supprimer une des deux erreurs en aggravant la seconde, alors qu'elles ont lieu en sens contraire. Le résultats qui ont été indiqués ci-dessus montrent que le nouveau procédé préconisé est certainement plus inexact que l'ancien.

Pendant l'impression de ce travail, j'ai reçu un mémoire de Böttcher sur la détermination de l'acide phosphorique soluble dans le citrate des scories de Thomas (*Chem. Zeit.* **1903**, 1225) et deux communications du Prof. Wagner, de la station d'essais de Darmstadt.

Böttcher propose, pour la réaction de Kellner, de porter seulement le liquide à l'ébullition au lieu de le faire bouillir une minute, suivant la méthode de l'Union. J'ai comparé les deux procédés sur des scories dont je disposais et obtenu un résultat positif avec la méthode de l'Union, négatif avec la méthode de Böttcher.

Wagner est d'accord avec moi pour dire que, lorsqu'il y a très peu de silice, il dépend de l'analyste d'effectuer ou non la séparation préalable de la silice après avoir observé la réaction de Kellner. Il confirme aussi que cette séparation est très longue et que les précipités filtrent mal. Or, il est évident qu'on augmente les causes d'erreurs en augmentant la durée des opérations. Il est évident aussi qu'on ne doit pas en pratique, sans cause impérative, compliquer une méthode analytique. Or, comme Wagner le reconnaît, la méthode actuelle est, nous l'avons expliqué, une méthode par compensation. Ce n'est qu'exceptionnellement, avec des scories riches en silice qu'on obtiendra un résultat trop élevé. Il est, dans ce cas, facile et rapide de déterminer la teneur en silice du précipité.

Wagner propose aussi, d'une façon plus simple que l'Union, de séparer la silice. J'estime que ce procédé n'est pas exact, car on supprime une erreur en laissant subsister les autres, et l'on obtient alors des résultats trop faibles, toujours à cause de la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate. D'après Wagner on chauffe le mélange au bain-marie. Mais comme l'a montré Bolis la solubilité est plus élevée à chaud qu'à froid. Le fait qu'on obtient ainsi des résultats plus faibles doit donc encore s'expliquer par une augmentation de la solubilité.

Sur la détermination de l'acide carbonique en présence de chlore en particulier dans le chlore électrolytique.

Par M. **Max Schlötter**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 301.)

Sous ce titre, M. C. Offerhaus (*Zeits für angew. Ch.* **1903**, 1033) a indiqué trois méthodes analytiques qui toutes reposent sur l'absorption de l'acide carbonique et du chlore par une solution de soude. On titre ensuite le chlore au moyen d'une solution d'iodure de potassium, en dosant l'iode libéré, ou l'acide carbonique au moyen de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique. Ce procédé présente l'inconvénient qu'on emploie simultanément des méthodes volumétriques et gasométriques, ce qui complique les calculs des résultats. Bref, les méthodes de M. Offerhaus ne me paraissent pas présenter toute la simplicité que réclame le chimiste praticien.

Les propriétés très actives du chlore peuvent conduire à nombre de déterminations par voie gasométrique. C'est ainsi que Winkler a utilisé sa propriété d'oxyder les solutions de sels ferreux en sels ferriques. On peut aussi employer la solution de chlorure cuivreux.

J'emploie, pour l'absorption du chlore ; l'hydrazine ou ses sels,

Comme je l'ai montré (*Zeits. anorg. Ch.* XXXVII, 164, les halogènes agissent sur l'hydrazine suivant l'équation :

$$Az^2H^4 + 2\,Cl^2 = 4\,HCl + Az^2,$$

c'est-à-dire qu'un volume d'azote correspond à deux volumes de chlore.

L'opération est très simple. On introduit dans une burette de Bunte 100 centimètres cubes de gaz ; on emploie peu d'eau pour établir le niveau, mais l'emploi de 20 à 25 centimètres cubes de ce liquide ne cause pas d'erreur appréciable.

On introduit alors dans la burette une solution de sulfate d'hydrazine, on agite durant quelques minutes et l'on ajoute de nouveau un peu de sulfate d'hydrazine. Une fois la réaction terminée on lit la diminution de volume. En doublant le nombre trouvé on a le volume du chlore.

Avant de déterminer l'acide carbonique il est bon d'éliminer le plus possible l'hydrazine R. Stolle (*J. prak. Ch.* **1902**, 322). a montré que les solutions d'hydrazine se décomposent facilement en présence des carbonates et des bicarbonates.

Pour comparer cette méthode avec celle de M. Offerhaus j'ai préparé comme lui des mélanges d'air de chlore et d'acide carbonique et j'en ai effectué l'analyse par sa méthode et par la mienne : voici les résultats obtenus.

Numéros	Méthode d'Offerhaus		Méthode à l'hydrazine	
	Cl vol. %	CO^2 vol. %	Cl vol. %	CO^2 vol. %
1.	42,86	9,5	42,8	9,6
2.	23,6	13,0	24,0	58,0
3.	33,8	58,2	33,6	13,2

On voit par ces chiffres que la méthode qui se préconise est parfaitement applicable. Elle présente sur celles de M. Offerhaus l'avantage de la simplicité et de la rapidité.

Procédé rapide pour le dosage des halogènes dans les corps organiques au moyen du peroxyde de sodium.

Par M. **P. Pringsheim.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1903**, p. 4244.)

Le dosage des halogènes dans les combinaisons organiques sans recourir à l'emploi des tubes scellés que nécessite la méthode de Carius a été récemment l'objet de recherches de la part de M. Dittrich [1].

J'ai cherché à résoudre ce problème par l'emploi du peroxyde de sodium et je suis parvenu à établir une méthode de dosage présentant toutes les qualités nécessaires d'exactitude, de rapidité, de bon marché et susceptible de très nombreuses applications. Le corps organique à examiner est mélangé avec une proportion convenable de peroxyde de sodium ; les substances renfermant 75 % et plus du total carbone + hydrogène exigent 18 fois leur poids de peroxyde de sodium, celles qui contiennent 50 à 75 % de ces mêmes éléments 16 fois leur poids. Si l'on se trouvait en présence d'une substance renfermant 25 à 50 % de carbone et d'hydrogène, on lui ajouterait la moitié de son poids d'une substance riche en carbone et hydrogène telle que le sucre, la naphtaline, etc., avant de la mélanger avec les

(1) *Berichte*, **1903**, XXXVI, p. 3285.

16 parties de peroxyde. Enfin, dans le cas assez rare d'un corps contenant moins encore d'éléments combustibles, on lui ajoute son propre poids de sucre par exemple, et 18 parties de Na^2O^2.

Le dosage s'effectue comme il suit :

On pèse environ 2 décigrammes de substance que l'on introduit dans un petit creuset en acier de forme cylindrique avec la quantité calculée de Na^2O^2. Le creuset ne doit être rempli qu'aux deux tiers de sa hauteur ; on le place dans une capsule de porcelaine dans laquelle on introduit de l'eau froide avec précaution, de façon à ce que la partie supérieure du creuset dépasse d'un centimètre ou deux. Le creuset est alors recouvert de son couvercle lequel porte un trou servant à introduire un fil de fer porté au rouge dans le but d'amener la combustion. Dès que celle-ci a eu lieu on plonge le tout dans l'eau, recouvre la capsule d'un verre de montre et chauffe doucement jusqu'à ce que toute la masse soit dissoute. On reconnaît ce moment à ce qu'il ne se dégage plus de bulles d'oxygène, et à ce qu'il ne reste que quelques parcelles de carbone ayant échappé à la combustion. Le creuset est alors enlevé et soigneusement lavé ; la dissolution est filtrée et additionnée d'un excès d'acide sulfureux. Cet acide a pour but de neutraliser le liquide alcalin et de réduire les produits oxygénés (acides bromique, iodique, etc.), résultant d'une oxydation trop énergique à l'état d'hydracides (acide bromhydrique, iodhydrique, etc.). On acidule alors par l'acide azotique et précipite la liqueur occupant environ 500 centimètres cubes par l'azotate d'argent ; l'acide azotique maintient le sulfite d'argent en dissolution. On maintient quelque temps la liqueur au bain-marie, de façon à rassembler le précipité que l'on filtre, lave et pèse comme à l'ordinaire.

Iodoforme CHI^3 :

Substance. .	0,1345 gr.	AgI .	0,2407 gr.	I . .	0,1292 gr.
	I °/₀ calculé. . . .		96,62	Trouvé . .	96,69

p-dibromobenzol $C^6H^4Br^2$:

Substance. .	0,4875 gr.	AgBr .	0,7779 gr.	Br . .	0,3310 gr.
	Br °/₀ calculé . . .		67,79	Trouvé . .	67,76

Acide dibromosuccinique $C^2H^4O^4Br^2$:

Substance. .	0,3479 gr.	AgBr .	0,4740 gr.	Br . .	0,2017 gr.
	Br °/₀ calculé . . .		57,97	Trouvé . .	57,98

Chloranile $C^6O^2Cl^4$:

Substance. .	0,1136 gr.	AgCl .	0,2645 gr.	Cl . .	0,0654 gr.
	Cl °/₀ calculé . . .		57,73	Trouvé . .	57,57

Tous les corps analysés jusqu'ici m'ayant donné de bons résultats bien qu'ils appartiennent aussi bien à la série grasse qu'à la série aromatique et renferment les groupes les plus divers, j'estime que la méthode est générale. Je me propose de l'étendre et de l'appliquer au dosage d'autres éléments, l'azote en particulier ; la méthode de dosage du soufre proposée par F. von Konek (1) et qui emploie la bombe calorimétrique de Parr (2) peut être simplifiée par l'emploi du creuset en acier.

J'exprime ici mes meilleurs remerciements aux prof. L. Jackson et P. Baxter qui m'ont accordé l'aide de leurs conseils et de leur expérience.

Sur quelques métaux carburés et siliciés et sur une méthode générale de détermination du carbone dans les métaux.

Par **M. W. Hempel.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 296.)

Le mémoire ci-dessous est extrait, en grande partie de la thèse de mon assistant, M. P. Rucktäschel, parue en 1902, et qui est restée ignorée des spécialistes.

Essais de préparation des combinaisons du carbone avec les métaux

Nombre d'essais, institués pour obtenir les stades supérieurs de carburation des métaux, ont montré qu'il est difficile de les obtenir à l'aide des ressources ordinaires des laboratoires. On partit donc du métal dont les alliages avec le carbone sont le mieux connus. L'industrie nous fournit un produit, le spiegel, qui est du fer à près de 5 °/₀ de carbone. Il s'agissait donc de déterminer dans quelles conditions on peut préparer, dans un laboratoire, cette combinaison. L'idée première fut de fondre le métal en présence de carbone.

Pour obtenir du fer finement divisé, on précipitait du chlorure ferrique par de l'ammoniaque, on lavait le produit puis on le calcinait. On réduisait ensuite au rouge clair, dans un creuset de Rose, par un courant d'hydrogène ; dans ces conditions il ne se produit pas de fer pyrophorique. On mélangeait alors intimement ce fer avec du noir de fumée préalablement chauffé au rouge et qui, par combustion,

(1) *Z. angew. ch.*, XVI, 516.
(2) *Journ. americ. Chem. soc.*, XXII, 664.

donnait un résidu de cendres de 0,5 %. On reconnut qu'il y avait avantage à pastiller le mélange avant de le fondre, opération qu'on exécute comme pour les déterminations calorimétriques. Il est bon de prendre la précaution de graisser les parois du moule avec un hydrocarbure liquide ; on obtient ainsi des pastilles plus compactes.

Les essais de fusion ne pouvaient se faire dans un creuset de graphite ordinaire, car le métal aurait dissous une proportion assez forte de la substance du creuset. Après quelques recherches on arriva au mode suivant de fabrication des creusets. On mélange 450 grammes d'amidon et 100 grammes de sucre en poudre et on carbonise le mélange, à l'abri de l'air, dans un creuset de Hesse. Le charbon obtenu est pulvérisé, puis additionné de 100 grammes de noir de fumée et 250 grammes de sucre. On sèche alors quelques heures à 100°. On remplit, en comprimant fortement, un creuset de fer de la poudre obtenue, on assujettit le couvercle au moyen d'un fil, puis on porte rapidement le creuset au rouge clair, et on l'y maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs. On obtient ainsi facilement un bloc solide dans lequel on taille le creuset. La substance du creuset ne laisse que 2 % de cendres.

Le mélange à fondre est introduit dans un creuset de ce genre et recouvert d'une couche de noir de fumée. Le creuset est chauffé dans un four à coke muni d'un chalumeau ; pour cette opération on le plaçait dans un creuset de graphite de plus grandes dimensions et on remplissait l'intervalle entre les deux récipients avec du charbon de bois.

Essais avec le fer

Essai 1. — On comprime un mélange de 15 grammes de fer réduit avec 2 grammes de noir de fumée, et on chauffe pendant 40 minutes à la température de fusion du fer. On obtient ainsi un grand nombre de globules métalliques excessivement durs et cassants. La cassure avait l'aspect de la fonte blanche loupeuse.

Pour la détermination du carbone, on a employé, ainsi que dans les essais suivants, la solution de chlorure d'ammonium et de cuivre, et on oxydait le résidu, suivant Ullgren, avec l'acide chromique :

Analyse.	Substance traitée	1,2525 gramme
	CO^2	0,0842 »
	C %	1,84

Essai 2. — On a opéré comme pour l'essai 1 en portant à 1 heure 1/2 la durée de la chauffe.

Analyse.	Substance traitée	1,0180 gramme
	CO^2	0,0855 »
	C %	2,37

Essai 3. — Comme dans les précédents ; on a porté à 4 heures la durée de la chauffe. Le métal avait une cassure blanche tachée de parties noires de graphite séparé.

Analyse.	Substance traitée	0,9175 gramme
	CO^2	0,1019 »
	C %	3,02

Ces essais montrent qu'en maintenant le fer à une température peu supérieure à son point de fusion, avec un excès de carbone pendant 4 heures on n'obtient pas encore les combinaisons à teneurs maxima.

Les essais qui suivent se rapportent à du fer au manganèse.

Essai 4. — On chauffe 1 heure au rouge blanc 15 grammes de fer réduit 1,55 gr. MnO (correspondant à 8 % Mn) et 3 grammes de noir de fumée. On obtint ainsi des globules métalliques excessivement durs, cassants, à cassure grenue, ayant l'aspect de fonte grise :

Analyse.	Substance employée	1,2475 gramme
	CO^2	0,1072 »
	C %	2,34

Essai 5. — On chauffe 3 heures durant un mélange de 15 grammes de fer réduit 1,8 gr. MnO et 2 grammes de noir de fumée.

Analyse.	Substance employée	0,8917 gramme
	CO^2	0,1025 »
	C %	3,93

Ces essais montrent encore que, pour obtenir des alliages de fer riches en carbone, il faut, soit une durée, soit une température de chauffe supérieure. On pensa donc à la fusion électrique. Les premiers essais échouèrent ; le métal brûlait et passait dans la scorie. Mais on obtint enfin un appareil fonctionnant parfaitement : sur un plateau de verre on fixait une électrode sur laquelle était placé un petit creuset en graphite le tout était recouvert d'une cloche de verre dans laquelle pénétrait une seconde électrode mobile et verticale. On pouvait ainsi établir dans l'intérieur du creuset un arc électrique facilement réglable. Pour opérer en atmosphère réductrice, on faisait passer dans la cloche un rapide courant d'un mélange d'azote et d'oxyde de carbone. On obtient facilement ce mélange en aspirant de l'air dans un creuset porté au rouge et rempli de charbon de bois. Il est sans importance qu'il reste 1 ou 2 % d'oxygène libre.

Essai 6. — On mélange 15 grammes de fer réduit 1,8 gr. MnO et 3 grammes de noir de fumée. On

pastille et on chauffe fortement pour chasser l'humidité. Au bout de 2 minutes de chauffage au four électrique, il s'était formé un assez gros globule de métal. La cassure avait l'aspect du spiegel.

Analyse.	Substance traitée	1,4255 gramme
	CO^2	0,2096 »
	C %	4,01

Essai 7. — 10 grammes de fer, 1,3 gr. $MnCO^3$ et 1,2 gr. de noir de fumée sont chauffés au rouge blanc au four à coke. On refond ensuite les globules métalliques au four électrique. Le produit était un spiegel. Mais par suite du refroidissement rapide, il s'était séparé partiellement du graphite dans la zone externe.

Analyse.	Substance traitée	1,7045 gramme
	CO^2	0,3100 »
	C %	4,96

Ces essais montrent que le dispositif décrit permet de préparer les combinaisons du fer les plus riches en carbone.

Essais avec le cobalt

Il n'existe que peu de données sur les carbures de cobalt. D'après les essais de Jungk (Stölzel, *Métallurgie*, II, 1544) la présence de cobalt dans le nickel favorise la séparation du carbone dissous à l'état de graphite. Les paillettes ainsi formées se distinguent par leur grosseur.

Dans le dictionnaire de Gmelin-Kraut on reproduit les indications de Thompson. Cet auteur dit avoir obtenu, par calcination pendant 6 heures, de 2 parties d'oxyde de cobalt avec 1 partie de tartre dans un creuset fermé et garni de charbon, un métal ayant la couleur du bismuth, extraordinairement dur et cassant. La teneur en carbone était de 4 %.

Nous avons répété cette expérience, mais les résultats furent tout autres.

Nous avons obtenu une masse métallique grise, plus ou moins agglomérée et présentant par places la couleur du laiton. Vu son aspect irrégulier, on n'en fit l'analyse qu'après une refonte qui dura 20 minutes, dans un four de Hempel. On obtint ainsi des granules métalliques gris et plus durs que l'acier.

Analyse.	Substance traitée	1,7092 gramme
	CO^2	0,0227 »
	C %	0,44

Dans un second essai on chauffa, durant 2 heures, à la température de fusion du cobalt, le mélange d'oxyde et de tartre. Le métal présenta les mêmes propriétés.

Analyse.	Substance traitée	2,8468 grammes
	CO^2	0,0638 »
	C %	0,62

On ne possède pas actuellement de données exactes sur la teneur maxima en carbone des métaux voisins du fer, le nickel et le cobalt. Cela provient en partie de ce que la plupart des méthodes de dosage pour le fer ne sont pas applicables à ces métaux. La méthode de Berzélius, dans laquelle on dissout le métal par le chlorure de cuivre et d'ammonium, ne conduit que très imparfaitement au but ; la dissolution du cobalt est excessivement lente ; au bout de 30 heures elle n'était pas complète. Pour la même raison on pouvait rejeter *a priori* la dissolution par le sulfate de cuivre, d'après Ullgren. La volatilisation du métal dans un courant de chlore par le procédé Wöhler n'était pas non plus applicable en raison de la faible volatilité du chlorure. La seule méthode du dosage du carbone dans le fer qui pouvait être utilisée était donc la dissolution électrique de Weyl. On se servit d'une pile Bunsen comme générateur de courant ; les deux électrodes étaient séparées par une membrane en papier parchemin. Le procédé de Weyl suppose l'emploi d'assez gros morceaux de métal. La jonction de l'électrode au conducteur ne doit notamment pas plonger dans l'acide chlorhydrique. Pour la dissolution de petits globules nous avons adopté le dispositif suivant : On ferme une extrémité d'un tube de verre de 5 centimètres de long, de telle sorte qu'on lui fasse un fond plat, et on en perce le centre d'une petite ouverture. Le tube est soudé à une baguette de verre permettant de le fixer à un support.

Pour dissoudre un globule métallique on place dans un verre à précipités le fond du tube renfermant le globule, de façon que l'acide chlorhydrique ne baigne que le tiers environ de celui-ci. Le courant est amené par un gros fil ds platine faisant ressort, de sorte que le courant ne s'interrompe pas du fait de la dissolution du métal. Le carbone restant est dosé par combustion avec l'acide chromique, d'après le procédé de Ullgren.

Les analyses ci-dessous se rapportent à des cobalts du commerce.

Pour être complets on a aussi effectué le dosage du silicium.

I. Cobalt pur de la Nickelaktiengesellschaft Fleitman et Witte à Iserlohn :

Substance employée .	3,3390 grammes	3,8860 grammes		1,8027 gramme
CO^2	0,0725 »	0,0760 »	SiO^2 .	0,0122 »
C %	0,59	0,53	Si %	0,32

II. Cobalt brut américain :

Substance employée .	7,3304 grammes	5,0120 grammes		0,9585 gramme
CO^2	0,2549 »	0,1800 »	SiO^2 .	0,0140 »
C %	0,95	0,97	Si %	0,68

Ces deux échantillons avaient à peu près la dureté du fer forgé et ne renfermaient pas de graphite libre.

Les essais suivants se rapportent à l'assimilation du carbone par le cobalt, d'abord à une température peu supérieure au point de fusion, ensuite à celle de l'arc électrique. On a employé du cobalt pur préparé par calcination du nitrate en oxyde et réduction de celui-ci par l'hydrogène.

Essai 1. — 10 grammes de cobalt et 0,4 gr. de noir de fumée. On chauffe une heure au rouge blanc dans un four à gaz. On obtient des granules métalliques gris, cassants, de la dureté de l'acier, et dont la cassure présentait des traînées parallèles.

Analyse. Substance traitée	4,5645 grammes
CO^2	0,3120 »
C °/₀	1,87

Essai 2. — Le même mélange fut chauffé 3 heures durant, à la température de fusion du cobalt. Le métal obtenu avait les mêmes propriétés que dans l'expérience précédente.

Analyse. Substance traitée	5,7010 grammes
CO^2	0,3925 »
C °/₀	1,88

Essai 3. — 10 grammes de cobalt et 0,6 gr. de noir de fumée. En 2 heures de fusion on obtint un métal gris rougeâtre. La cassure ne présentait pas de graphite libre, mais des parties plus cristallines allongées en traînées.

Analyse. Substance traitée	6,7680 grammes
CO^2	0,6580 »
C °/₀	2,65

Essai 4. — En fondant pendant 3 heures 10 grammes de cobalt avec 0,8 gr. de noir de fumée, on obtint un produit analogue au précédent. On observait les traînées parallèles à la surface même du globule.

Analyse. Substance traitée	4,0508 grammes
CO^2	0,4124 »
C °/₀	2,80

Ces résultats présentent une grande analogie avec ceux obtenus pour le fer. A une température peu supérieure à celle de la fusion on n'obtient qu'une teneur voisine de 3 °/₀ de carbone.

Mais au four électrique les choses se passent autrement.

Essai 5. — 10 grammes de cobalt et 1 gramme de noir de fumée sont traités durant 2 minutes au four électrique. On obtient ainsi un globule peu dur, gris foncé. Au marteau, le métal tend à se séparer en lames minces. Par dissolution le carbone reste à l'état de graphite en lamelles minces, noires et brillantes.

Analyse. — La dissolution électrique ne s'applique pas, les interruptions de courant étant trop fréquentes, aussi l'analyse fut-elle effectuée en tubes scellés.

Analyse. Substance traitée	0,9986 gramme
CO^2	0,2370 »
C °/₀	6,47

Essai 6. — 10 grammes de cobalt et 2 grammes de noir de fumée. On obtient de petits globules que l'excès de carbone empêche de se réunir. Aussi doit-on les nettoyer et les refondre. Le produit obtenu avait le même sspect que celui de l'essai n° 5.

Analyse. Substance traitée	1,2335 gramme
CO^2	0,3824 »
C °/₀	8,45

Il a été impossible d'obtenir un produit plus riche en carbone. En employant 20 °/₀ de noir de fumée on n'obtenait que des globules très petits que l'excès de carbone empêchait de se réunir.

Essais avec le nickel

Les données sur les carbures de nickel sont plus nombreuses que sur le cobalt.

Dans le dictionnaire de Gmelin-Kraut, on cite les travaux de Berthier et de Erdmann. Suivant ceux-ci on obtient du nickel carburé en réduisant l'oxyde par le charbon. Dobereiner dit qu'en chauffant au chalumeau oxhydrique du nickel sur du charbon le métal dissout ce dernier et devient cassant.

Ross et Irving (*C. R.*, CXXVIII, 1111) nomment nickelgraphite le produit qu'ils ont obtenu en réduisant par le charbon l'oxyde de nickel.

On parle aussi assez vaguement d'un carbure qui doit se former par calcination du cyanure de nickel. Comme il paraissait probable qu'on puisse obtenir ainsi le plus haut degré de carburation du métal, cet essai fut tout d'abord répété. Le cyanure fut préparé par précipitation par l'acide cyanhydrique de l'acétate de nickel. Après lavage et dessication on chauffa lentement ce produit dans un creuset à l'abri de l'air. Il se produisit une décomposition avec légère explosion et il se forma une poudre noire excessivement fine. Mais on ne put d'aucune façon la refondre en un globule métallique, bien qu'on en eut séparé le carbone en excès et qu'on la maintint longtemps dans un bain de spath fluor à la température de fusion du nickel. Ce n'est donc pas un alliage et cette combinaison sort du cadre de nos recherches. Il en est de même du carbure décrit par Gautier et Hallopeau.

En ce qui concerne le dosage du carbone, nous avons déjà dit que, seule des méthodes employées pour le fer, la méthode de Weyl peut être appliquée. Dans la Métallurgie de Stölzel et dans le Manuel de Bolley on trouve bien des données sur la teneur en carbone des nickels du commerce, mais pas d'indications sur le procédé de dosage employé.

Par le procédé électrolytique, nous avons obtenu les résultats suivants :

1. Nickel pur de l'Aktiengesellschaft Fleitmann et Witte à Iserbohn :

Substance traitée. .	4,2624 grammes	4,9788 grammes		4,9788 grammes
CO^2.	0,0784 »	0,0946 »	SiO^2.	0,0160 »
C $^0/_0$	0,50	0,52	Si $^0/_0$	0,15

2. Nickel brut américain de Philadelphie :

Substance traitée. .	5,8866 grammes	6,5480 grammes		5,8866 grammes
CO^2.	0,2717 »	0,3233 »	SiO^2.	0,1060 »
C $^0/_0$	1,26	1,34	Si $^0/_0$	0,84

Nos essais ont porté de nouveau sur la dissolution du carbone à la température de fusion et à celle de l'arc électrique.

Le mode de préparation du nickel fut analogue à celui employé pour le cobalt.

Essai 1. — On chauffe au four à coke 10 grammes de nickel et 0,5 gr. de noir de fumée ; on obtient ainsi un grand nombre de petits globules, qu'on refondit après avoir éliminé l'excès de carbone. Le métal obtenu était mou, se laissait couper au couteau. L'analyse fut faite en tube scellé.

Analyse.	Substance traitée	2,5986 grammes
	CO^2	0,1630 »
	C $^0/_0$	1,71

Essai 2. — On chauffa trois heures au rouge blanc, 10 grammes de métal et 0,8 gr. de fumée. Le produit, analogue au précédent, fut traité de même.

Analyse.	Substance traitée	4,7228 grammes
	CO^2	0,3710 »
	C $^0/_0$	2,14

Il existe une différence considérable entre les composés carburés de nickel et de cobalt de même teneur en carbone. Le cobalt est très dur, à structure cristalline, le nickel est mou, amorphe, analogue au cobalt carburé obtenu par fusion électrique et ne se distingue pas du nickel carburé préparé dans l'arc.

Essai 3. — 20 grammes de nickel et 2,5 gr. de noir de fumée furent traités 10 minutes par l'arc électrique. Sous le marteau il se séparait en feuilles minces et l'œil le plus exercé n'y pouvait distinguer du graphite libre. L'analyse en tube scellé donna :

Analyse.	Substance traitée	0,8310 gramme
	CO^2	0,1400 »
	C $^0/_0$	4,69

Essai 4. — 20 grammes de nickel et 4 grammes de noir de fumée. On obtient de petits globules qu'il faut refondre après avoir éliminé de l'excès de carbone.

Analyse.	Substance traitée	0,6120 gramme
	CO^2	0,1404 »
	C $^0/_0$	6,25

Il résulte de ces essais que le nickel en fusion a aussi une grande tendance à absorber du carbone. Mais le carbone ainsi dissous existe surtout à l'état graphitique. Le stade de carburation le plus élevé est représenté par le métal à 6,25 $^0/_0$ de carbone.

Essais avec le platine

On admet depuis longtemps que le platine doit se combiner au carbone, bien qu'on ne soit pas parvenu à préparer de produit homogène renfermant ces deux éléments. D'après Boussingault, par fusion avec du charbon en poudre, il se produit du siliciure de platine et non du carbure de platine. Berzelius attribue à la dissolution de carbone le fait que le platine devient cassant quand on le chauffe longtemps à une flamme d'alcool. Le même phénomène se produisant avec une flamme de gaz lumineuse, j'ai essayé de déterminer la variation de poids d'une lame de platine au bout de plusieurs heures de chauffe. La surface de la lame était devenue rigueuse, le métal était cassant, mais la différence de poids nulle.

J'ai étudié ensuite la carburation du métal fondu. Je préparais le métal en calcinant du chlorure double de platine et d'aluminium.

Essai 1. — On porte au four électrique une pastille de 6 grammes de platine et 0,2 gr. de noir de fumée ; en 5 minutes on obtient un globule métallique suffisamment gros. Son aspect extérieur ne diffère en rien de celui du platine ordinaire. Mais la cassure est plus foncée que celle du métal pur et sous le marteau il se sépare facilement en minces lamelles.

Le dosage du carbone dans le platine présente des difficultés notables. On ne peut employer aucune des méthodes applicables au fer. J'essayais tout d'abord de traiter le métal réduit dans un mortier en minces lamelles par un courant d'oxygène à la température du rouge blanc, afin d'oxyder le carbone et de doser l'acide carbonique. Mais le résultat fut absolument négatif. La volatilisation du platine dans un courant de chlore ne me réussit pas mieux, bien que Schützenberger (*Ann. Ch. Ph.* (4) XII, 351), indique qu'il se forme du chlorure de platine quand on chauffe à 240°-250°, dans un courant de chlore sec, de la mousse de platine.

Après nombre d'essais infructueux nous sommes arrivés à élaborer un procédé très pratique, utilisable pour tous les métaux insolubles dans les acides minéraux. Il est basé sur le fait qu'on peut dissoudre, en tube scellé, ces métaux par la quantité presque théoriquement nécessaire d'eau régale.

Méthode de détermination du carbone

On nettoie et dessèche un tube en verre dur, fermé à une de ses extrémités, long de 25 centimètres et de diamètre intérieur de 12-15 millimètres. On y introduit 1 gramme de métal et la quantité voulue d'eau régale et on le ferme. Il est bon d'employer un morceau du métal, sauf pour les éléments qui se dissolvent difficilement même dans l'eau régale. On calcule la quantité d'eau régale en admettant que l'acide nitrique se réduise en acide nitreux et on prend une fois et demie la quantité ainsi déterminée. On verse le liquide dans le tube au moyen d'un long entonnoir de façon à éviter de mouiller les parois. Si le métal n'est soluble qu'à chaud, on l'ajoute sans autre précaution. Sinon il faut éviter le contact de l'acide avant la fermeture du tube. A cette fin, on rétrécit un peu le tube au-dessus du niveau de l'acide ou bien l'on introduit dans le liquide une baguette de verre dépassant sa surface et sur laquelle vient buter le morceau de métal.

La réussite de l'analyse dépend principalement de la bonne fermeture du tube. C'est là et pour l'ouverture que gisent les seules difficultés de la méthode. Pour la fermeture, il est bon de rétrécir le tube en trois fois. Le tube est d'abord ramené à la section d'un tube ordinaire, puis étiré en capillaire sur 2 centimètres de long, enfin ce tube capillaire est lui-même étiré très fin sur 1 centimètre de long. Il est important pour l'ouverture ultérieure que les capillaires ainsi formés restent dans l'axe du tube. Le tube est ensuite chauffé à 130° pendant une 1/2 heure.

Le produit de la réaction est constitué par un sel métallique qui se sépare par refroidissement, par du carbone et par des gaz qui renferment aussi du carbone combiné.

Pour recueillir ce gaz, j'ai employé le nitromètre dont on se sert pour l'analyse du salpêtre et des éthers nitriques. On le réunit au tube par l'intermédiaire d'un capillaire à parois épaisses, comme ceux qui servent à l'analyse des gaz. Un tube de caoutchouc sert à faire le raccord, on prend soin de faire partout des ligatures. Les connexions faites, on abaisse la pression dans le réservoir du nitromètre, puis on brise dans le caoutchouc le tube capillaire terminant le tube canon. Le gaz passe de celui-ci dans le nitromètre sans trop de vitesse, à cause des sections capillaires intercalées sur son passage. Une fois l'équilibre établi, on enlève le tube, on le vide dans un verre, on dissout le sel et on sépare par filtration le carbone.

L'analyse des gaz s'effectue de la façon suivante. On agite d'abord le gaz avec un peu d'eau sur le mercure. On obtient ainsi par les réactions connues l'absorption du chlore et la réduction des oxydes d'azote. Le gaz restant est un mélange de Az^2, AzO et CO^2 avec éventuellement des hydrocarbures. On dose l'acide carbonique par la potasse. On ajoute ensuite, en présence de potasse, de l'oxygène pour éliminer AzO, puis de l'hydrogène et l'on fait détonner le mélange pour rechercher les hydrocarbures. Nous avons toujours effectué cette dernière opération sans en trouver. La teneur en carbone est donc donnée par la somme des quantités de carbone resté sur le filtre et renfermé dans les gaz formés.

La teneur en carbone du platine carburé préparé dans l'essai 1 fut ainsi trouvée égale à 0,66 %.

Essai 2. — 9 grammes de platine et 0,7 gr. de noir de fumée sont chauffés dans l'arc pendant 10 minutes. On n'obtient ainsi que des globules excessivements petits. Après élimination du carbone en excès et refonte on obtient un métal se feuilletant sous le marteau.

Analyse.	Substance traitée	1,0237 gramme
	CO^2 dans le résidu	0,0440 »
	CO^2 dans le gaz	0,0013 »
	CO^2 total	0,0453 »
	C %	1,20

Il résulte de ces essais que le platine se combine au carbone et qu'il peut en absorber jusqu'à 1,20 % de son poids. Le métal obtenu a perdu sa ductilité, devient cassant. Le carbone est graphitique.

Essais avec le cuivre

Dans le dictionnaire de Gmelin-Kraut on ne relate, sur le cuivre carburé, que les expériences de Karsten. Ce savant élevait peu à peu jusqu'à la température de fusion du métal des lames de cuivre séparées par du noir de fumée. Il obtient ainsi un produit à 0,2 % de carbone, de couleur jaune rouge pâle, et à surface striée. Par fusion à l'air, il reperd son carbone. Le mode analytique n'étant pas indiqué, je ne puis dire d'où provient sa différence entre les résultats de Karsten et les faits que j'ai observés.

Essai 1. — On chauffe durant 1 heure au rouge blanc 10 grammes de cuivre et 0,4 gr. de noir de fumée. La masse obtenue n'était pas compacte et renfermait du carbone interposé. La surface du métal était striée comme l'indique Karsten. L'analyse donna 0,02 et 0,03 % de carbone.

Des essais sur l'argent donnèrent 0,026 et 0,04 % de carbone. L'or absorbe 0,26–0,31 % de carbone, le manganèse 0,47 %, le chrome 2,23 %, le tungstène 3,3 %.

Combinaisons siliciées de cobalt et de nickel

Les combinaisons siliciées de ces métaux ont été obtenues par fusion avec du silicium pulvérisé obtenu par cristallisation dans le zinc.

Essai 1. — 5 grammes de cobalt et 0,15 gr. de silicium donnèrent un granule métallique gris d'acier.

Analyse.	Substance traitée	0,3050 gramme
	SiO^2	0,0767 »
	Si %	2,70

Essai 2. — 5 grammes de cobalt et 0,5 gr Si donnèrent un métal gris très cassant.

Analyse.	Substance traitée	0,8995 gramme
	SiO^2	0,2290 »
	Si °/₀.	41,6

Essai 3. — On fond au four à coke 5 grammes Co et 1,5 gr. Si. On obtient un métal très dur et cassant, de la couleur du laiton clair, soluble lentement dans l'acide nitrique concentré, plus rapidement dans l'eau régale.

Analyse.	Substance traitée	0,2870 gramme
	SiO^2	0,1190 »
	Si $^0/_0$.	19,3

Les combinaisons de nickel préparées de cette façon sont analogues à celles du cobalt ; on en a préparé à 3,5 $^0/_0$ et à 19,95 $^0/_0$ Si. Cette dernière avait une couleur laiton foncée et une surface très lisse.

La raison pour laquelle Winkler n'a pu obtenir ces composés est certainement qu'il a opéré à une température trop basse, il faut chauffer au blanc.

Combinaisons siliciées et carburées du nickel et du cobalt

Quand on fond du cobalt ou du nickel avec du silicium et du carbone en excès, on obtient des produits différents, pour une même proportion de carbone, selon la quantité du silicium.

Essai 1. — On chauffe au rouge blanc durant 4 heures, 10 grammes de cobalt, 0,8 gr. de noir de fumée et 0,25 gr. de silicium. Le métal obtenu est gris de fer.

Analyse.	Substance traitée.	2,1580 grammes		1,0910 gramme
	CO^2	0,2320 »	SiO^2. .	0,0330 »
	C $^0/_0$	2,51	Si $^0/_0$	1,41

Essai 2. — On fondit avec beaucoup de difficulté 10 grammes de cobalt, 0,8 gr. de noir de fumée et 0,8 gr. de silicium. Le métal obtenu, poreux, ressemblait à de la fonte grise.

Analyse.	Substance traitée.	3,0177 grammes		0,7433 gramme
	CO^2	0,1272 »	SiO^2.	0,1073 »
	C $^0/_0$	1,15	Si $^0/_0$	6,60

Essai 3. — On fond 10 grammes Ni, 0,8 gr. C. et 0,25 gr. Si Le produit obtenu est analogue au nickel carburé.

Analyse.	Substance traitée.	4,7228 grammes		0,7423 gramme
	CO^2	0,3710 »	SiO^2.	0,0060 »
	C $^0/_0$	2,14	Si $^0/_0$	0,32

Essai 4. — On chauffe durant 4 heures, pour obtenir la fusion, 10 grammes Ni, 0,8 gr. C et 1 gramme Si. L'aspect du métal obtenu est le même que dans l'essai précédent.

Analyse.	Substance traitée.	2,1755 grammes		0,7700 gramme
	CO^2	0,0530 »	SiO^2.	0,1518 »
	C $^0/_0$	0,67	Si $^0/_0$	9,2

Ces essais montrent que jusqu'à une teneur de 1,4 $^0/_0$, le silicium ne gêne en rien l'absorption du carbone.

Mais si le silicium est en excès, même en présence d'un excès de carbone, c'est le silicium qui se dissout le plus facilement; dans ce cas le carbone est d'autant moins absorbé qu'il y a plus de silicium.

On ne peut obtenir de carbures de Mg, Al. Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, en chauffant simplement le métal avec du charbon.

Le zinc du commerce est absolument exempt de carbone. L'hydrogène produit par l'action de l'acide sulfurique sur le zinc ne renferme donc pas d'hydrocarbures comme on l'a souvent admis à tort.

D'après leur teneur maximum en carbone on peut classer comme suit les métaux étudiés.

Ag	0,04 $^0/_0$ (?)	Tu	3,30 $^0/_0$
Cu	0,03 » (?)	Mn	4,47 »
Au	0,3 »	Fe.	5,8 »
Pt.	1,20 »	Ni.	6,25 »
Cr.	2,23 »	Co	8,45 »

Nouvelle méthode de dosage de l'alcool méthylique dans le formaldéhyde

Par **M. R. Guehm** et **F. Kaufler**

(*Zeits chrift für angewandte Chemie.*, **1904**, 673.)

Le « Verein für chemische Industrie » de Mayence, a proposé deux méthodes pour le dosage de l'alcool méthylique (1).

La première consiste à déterminer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la solution et à déduire de la quantité trouvée celle qui est nécessaire pour l'oxydation du formaldéhyde et de l'acide formique.

La deuxième repose sur le fait de la décomposition du formaldéhyde par l'emploi d'une lessive de soude bouillante, en quantités équivalentes d'acide formique et d'alcool méthylique, distillation du produit de la réaction et détermination de l'alcool méthylique dans le distillat. Si l'on retranche de la quantité d'alcool méthylique trouvée celle qui provient du formaldéhyde suivant l'équation :

$$2\,CH^2O + NaOH = HCOONa + CH^3.\,OH$$

la différence obtenue correspond à la quantité d'alcool méthylique existant au début.

Le premier de ces procédés exige l'emploi de tubes scellés, le deuxième celui d'un serpentin refroidi par la glace ; dans ce dernier les récipients sont fortement attaqués par la soude bouillante, et d'après les données de l'auteur les résultats obtenus sont trop faibles de 1-1/2 %.

En outre, ces deux procédés présentent les inconvénients inhérents à toutes les méthodes de dosage par différence.

Il nous a paru intéressant d'étudier une méthode directe applicable au besoin de la technique.

Nous espérons que le procédé suivant permettra d'atteindre ce but.

Le principe de ce procédé est la condensation du formaldéhyde avec un composé approprié, suivie de l'élimination de l'alcool méthylique par la distillation.

On déduit la proportion d'alcool méthylique de la connaissance du poids spécifique du distillat.

Des essais furent faits d'abord avec les amines et les phénols suivants : phénol, naphtol, aniline, toluidine, diméthylaniline, naphtylamine ; comme la condensation exige un excès de ces substances et que le produit est volatil avec la vapeur d'eau, on n'obtient aucun résultat satisfaisant.

Les amines sont elles aussi. un peu volatiles, même en solution faiblement acide ; l'emploi d'un grand excès d'acide n'est pas possible par suite de la décomposition du produit de condensation qu'il entraîne.

L'urée et la benzidine ne donnèrent pas de résultats suffisants.

L'acide sulfanilique est plus avantageux mais la réaction ne s'effectue que lentement en raison de sa faible solubilité. Nous avons finalement trouvé que le sulfanilate de soude est parfaitement approprié et recommandons la méthode suivante :

On chauffe dans une fiole conique 35 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ébullition, puis on ajoute peu à peu 90 grammes de sulfanilate de sodium cristallisé et l'on chauffe jusqu'à complète dissolution ; on refroidit rapidement en agitant et on ajoute exactement 20 centimètres cubes de la solution de formaldéhyde à examiner.

On abandonne la fiole bouchée pendant trois ou quatre heures en agitant de temps en temps. Si l'on veut opérer plus rapidement, on place la fiole dans un bain-marie maintenu à 35-40° ; la réaction est terminée en 1/2 ou 2 heures et au bout de ce temps l'odeur du formaldéhyde a disparu, les cristaux de sulfanilate sont presque complètement dissous et le contenu de la fiole est devenu un peu visqueux.

Lorsque le sulfanilate n'a pas été préalablement amené à l'état de très petits cristaux, la condensation est sensiblement plus lente.

La fiole est alors reliée par une colonne à distillation garnie de perles de verre à un long tube réfrigérant.

On distille au bain de sable, ou mieux encore au bain d'huile, température 125-145°. On chasse 30-35 centimètres cubes, on lave le réfrigérant à l'eau et l'on remplit un ballon jaugé de 50 centimètres cubes.

Afin d'éviter des pertes dans la distillation, il est à recommander d'humecter le réfrigérant et la fiole avant la distillation, car les premières gouttes qui distillent sont particulièrement riches en alcool méthylique.

L'appareil réfrigérent de Sauer et Göckel (2) s'est très bien comporté, le récipient pouvant être hermétiquement adapté.

La densité du distillat est évaluée au moyen du pycnomètre ; en raison des grosses erreurs que peut entraîner une température différente de 15°, le pycnomètre doit être muni d'un thermomètre rodé.

Le contenu du ballon jaugé est refroidi à 10-20° en le plaçant dans l'eau, puis versé dans le pycnomètre qu'on abandonne à l'air, de façon à ce que sa température monte lentement à 15°.

Ce résultat atteint, le pycnomètre est séché avec du papier à filtrer.

On procède ensuite à la détermination de la densité en observant les précautions d'usage.

On a déterminé préalablement le poids du pycnomètre vide et celui du pycnomètre plein d'eau distillée à 15°.

---

(1) *Z. anal. Chem.*, XXXIX, p. 63.

(2) Appareil comprenant deux tubes réfrigérents.

Pour faciliter l'emploi pratique nous indiquons dans la table suivante les densités de l'eau distillée à 15° sans les rapporter au vide.

Les chiffres obtenus sont à multiplier par 2,5, car 20 centimètres cubes ont été dilués à 50 centimètres cubes. La façon de procéder indiquée sans aucune précaution spéciale, telle que l'emploi d'un thermostat, permet de déterminer la densité précise avec une erreur moindre que 0,0001, cette erreur étant multipliée par 2,5 reste toujours inférieure à 0,2 %.

Les poids spécifiques exacts des solutions diluées d'alcool méthylique sont fournis par le travail de Dittmar et Fawsitt [1] et concordent avec les résultats que nous avons obtenus nous-mêmes.

Si l'on désigne par :

P_0 le poids du pycnomètre vide.

P_w le poids du pycnomètre plein d'eau à 15°.

P le poids du pycnomètre plein de la solution à 15°.

La densité est :

$$d\,\frac{15}{15} = \frac{P - P_0}{P_w - P_0}.$$

Nous avons préparé toute une série de mélanges d'alcool méthylique et d'eau renfermant de 0 à 10 grammes d'alcool méthylique dans 100 centimètres cubes de liquide ; la détermination de leur densité a permis de déduire la formule empirique suivante :

$$d\,\frac{15}{15} = 1 - 0{,}00189\,\mu + 0{,}00002\,\mu.$$

dans laquelle μ représente le nombre de grammes d'alcool méthylique dans 100 centimètres cubes.

g alcool méthylique dans 100 cent. cubes	$d\,\frac{15}{15}$ calculé	$d\,\frac{15}{15}$ trouvé	*g* alcool méthylique dans 100 cent. cubes	$d\,\frac{15}{15}$ calculé	$d\,\frac{15}{15}$ trouvé
0,2	0,99957	0,99962	2,13	0,99605	0,99609
0,4	0,99924	0,99923	2,38	0,99552	0,99549
0,6	0,99887	0,99887	3,57	0,69348	0,99352
0,8	0,99849	0,99849	4,77	0,99141	0,99140
0,99	0,99813	0,99808	6,36	0,99878	0,99873
1,19	0,99777	0,99772	7,95	0,98622	0,98622
1,59	0,99703	0,99697	8,92	0,98549	0,98546
1,99	0,99630	0,99638	9,54	0,98378	0,98339

Le tableau suivant est calculé d'après la formule donnée, la dernière décimale est assez incertaine comme il ressort des analyses de contrôle.

Densité a 15° centigrades des solutions étendues d'alcool méthylique

g poids d'alcool contenu dans 100 centimètres cubes de solution $d\,\frac{15}{15}$ densité de la solution.

g	$d\,\frac{15}{15}$	*g*	$d\,\frac{15}{15}$	*g*	$d\,\frac{15}{15}$	*g*	$d\,\frac{15}{15}$
0,1	0,99981	2,6	0,99520	5,1	0,99085	7,6	0,98677
0,2	0,99962	2,7	0,99502	5,2	0,99069	7,7	0,98661
0,3	0,99943	2,8	0,99484	5,3	0,99052	7,8	0,98646
0,4	0,99924	2,9	0,99466	5,4	0,99035	7,9	0,98630
0,5	0,99905	3,0	0,99449	5,5	0,99018	8,0	0,98614
0,6	0,99887	3,1	0,99431	5,6	0,99002	8,1	0,98599
0,7	0,99868	3,2	0,99413	5,7	0,98985	8,2	0,98583
0,8	0,99849	3,3	0,99396	5,8	0,98968	8,3	0,98568
0,9	0,99831	3,4	0,99378	5,9	0,98952	8,4	0,98552
1,0	0,99812	3,5	0,99360	6,0	0,98936	8,5	0,98536
1,1	0,99793	3,6	0,99343	6,1	0,98919	8,6	0,98521
1,2	0,99775	3,7	0,99325	6,2	0,98903	8,7	0,98505
1,3	0,99756	3,8	0,99308	6,3	0 98886	8,8	0,98490
1,4	0,99738	3,9	0,99291	6,4	0,98870	8,9	0,98475
1,5	0,99720	4,0	0,99273	6,5	0,98853	9,0	0,98460
1,6	0,99701	4,1	0,99256	6,6	0,98837	9,1	0,98445
1,7	0,99683	4,2	0,99239	6,7	0,98821	9,2	0,98430
1,8	0,99665	4,3	0,99221	6,8	0,98805	9,3	0,98415
1,9	0,99647	4,4	0,99204	6,9	0,98789	9,4	0,98400
2,0	0,99628	4,5	0,99187	7,0	0,98773	9,5	0,98484
2,1	0,99610	4,6	0,99170	7,1	0,98757	9,6	0,98369
2,2	0,99592	4,7	0,99153	7,2	0,98741	9,7	0,98354
2,3	0,99574	4,8	0,99136	7,3	0,98725	9,8	0,98340
2,4	0,99556	4,9	0,99119	7,4	0,98709	9,9	0,98325
2,5	0,99538	5,0	0,99102	7,5	0,98693	10,0	0,98310

(1) *Transact. Roy. Soc. Edimbourg*, XXXIII, 509 ; *Fischer Jahresbericht*, **1889**, p. 592.

Pour nous assurer de l'exactitude et de la commodité de la méthode que nous venons de décrire, nous avons examiné un grand nombre de produits commerciaux, en procédant comme il suit.

Dans une première fraction de l'échantillon à examiner, nous avons dosé la proportion d'alcool méthylique ; une deuxième fraction a été additionnée d'une quantité d'alcool méthylique exactement pesée, puis de nouveau examinée. Nous donnons ici les résultats de quelques-uns de ces essais de contrôle, plusieurs de ceux-ci ont été faits par O. Bänninger.

Echantillon n° I de formaldéhyde

	a	b	c	Moyenne
1. Trouvé.	10,03	9,87	10,29	10,60 gr. alcool méthyl. dans 100 cent. cubes de solution de Formaldéhyde.
2. Ajouté	4,16 gr. alcool méthylique.			
Teneur totale . .	14,22 »	»	»	(4,16 + 10,06) dans 100 centimètres cubes de solution.
Trouvé	14,20 ; 13,53 %.			
3. Ajouté	11,8 gr. alcool méthylique.			
Teneur totale . .	21,86 gr.		»	(11,8 + 10,06) trouvé : 21,45 %.

Echantillon n° II

	a	b	c	d	e	f	g	Moyenne
1. Trouvé. . . .	8,03	8,13	8,00	8,50	8,70	7,58	8,83	8,41 gr. alcool méthyl. dans 100 cent. cubes de solution de Formaldéhyde.
2. Ajouté. . . .	7,42 gr. alcool méthylyque.							
Teneur totale.	16,83 »	»	»	(8,41 + 8,42).				
Trouvé . . .	17,13 ; 17,06 %.							
3. Ajouté. . . .	12,22 gr. alcool méthylique.							
Teneur totale.	20,63 »	»	»	(7,41 + 12,22) trouvé : 20,80 ; 20,63 %.				

Echantillon n° III (1)

	a	b	c	Moyenne
1. Trouvé d'après la méthode d'exydation. . . .	0,26	0,13	0,10	0,17 gr. alcool méthyl. dans 100 c.c.
2. Trouvé d'après la nouv. méthode de distillation.	0,00	0,02	0,00	0,01 » » » »
3. Ajouté : 1,19 gr. alcool méthylique	trouvé			0,90 » » » »

Etant donnée la faible quantité d'alcool méthylique existant dans ce dernier échantillon, environ 0,25, il n'a pas été possible d'obtenir de résultat certain.

Nous ferons remarquer que le distillat possède une odeur particulière, très différente de celle du formaldéhyde, le nitrate d'argent ammoniacal permet toujours de déceler la présence d'une petite quantité de corps réducteurs. Le titrage de la liqueur distillée au moyen du permanganate permet de reconnaître que les corps en présence ne se trouvent qu'à l'état de traces, comme ils paraissent être plus lourds que l'eau, leur présence entraîne une petite erreur, les résultats sont diminués ; malgré cette circonstance et bien que la détermination de la densité doive s'effectuer avec beaucoup de soins et d'exactitude, cette méthode directe est susceptible de rendre de grands services dans certains cas.

Les nombreux dosages que nous avons effectués nous ont prouvé que les résultats ne diffèrent pas de la teneur exacte de plus de 0,5 à 0,6 grammes par 100 centimètres cubes de liquide.

Détermination quantitative du phosphore et de l'azote dans les combinaisons organiques au moyen du peroxyde de sodium.

Par **M. F. von Konek.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 886.)

On peut oxyder quantitativement, par combustion avec un excès de Na^2O^2 le phosphore des combinaisons organiques en acide phosphorique qui se fixe sur la soude formée à l'état de $Na^3P^4O^4$. On pourrait aussi en raison de la température élevée à laquelle s'effectue la réaction, envisager la formation de pyrophosphate, mais il doit être transformé en sel ortho par l'eau produite en même temps par la combustion de l'hydrogène. En tous cas, qu'il s'agisse de phosphate pyro ou ortho, on peut baser sur ce phénomène une méthode quantitative, excessivement simple et rapide de dosage du phosphore dans les combinaisons organiques. Nous avons employé le mode expérimental suivant :

On effectue la combustion dans le creuset de nickel ou d'acier que j'ai décrit précédemment. Pour 10-15 grammes Na^2O^2, on peut prendre jusqu'à 0,5 gr. de substance organique, même si celle-ci renferme jusqu'à 80 % de carbone. Si la teneur en carbone est trop faible, on ajoute une substance organique exempte de phosphore. On broie le produit à analyser dans un mortier d'agathe, puis on le tamise à travers une gaze fine. Il ne faut négliger cette précaution pour aucune analyse quantitative au peroxyde, car on favorise ainsi beaucoup l'intimité du mélange avec l'oxydant. Le produit à analyser est alors mélangé au peroxyde au moyen d'un fil métallique qu'on nettoie ensuite avec un peu de peroxyde. Puis on détermine la réaction de la façon précédemment indiquée en ayant soin de placer le

(1) Cet échantillon de formaldéhyde est presque exempt d'alcool méthylique, il fut mis à notre disposition pour cette raison par le Dr Collischonn et contenait 20,05 % de formaldéhyde et 0,25 % d'alcool méthylique.

creuset dans une capsule renfermant de l'eau froide. On dévisse ensuite le couvercle et on place le tout dans de l'eau en recouvrant le récipient d'un verre de montre. Après dissolution complète, on filtre le liquide alcalin pour en séparer les hydrates de nickel ou de fer qu'il peut renfermer. Le phosphore se trouve tout entier dans le filtratum alcalin à l'état de phosphate de soude. Si le liquide renferme des substances qui empêchent l'emploi direct de la mixture magnésienne — ce qui est rare — on acidifie à l'acide azotique, on fait bouillir, puis on traite par le molybdate d'ammonium suivant la méthode usuelle. Dans la plupart des cas on peut précipiter directement le phosphate ammoniaco-magnésien (les analyses indiquées ci-dessous ont été effectuées de cette façon). Dans ce but on sursature d'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on laisse refroidir, on ajoute un excès d'ammoniaque, puis de la mixture magnésienne. Les composés organiques phosphorés purs sont une rareté, aussi n'ai-je pu expérimenter cette méthode que sur trois substances dont je suis redevable à l'obligeance de M. A. Michaelis, professeur à l'Université de Rostock. Voici ces analyses :

1) Tri-p-tolylphosphine $C^6H^4(CH^3)^3 \equiv P$

0,400 grammes de substance ont donné . . . . 0,1490 grammes $P^2O^7Mg^2$
P (trouvé. . . . . = 10,37 $^0/_0$ P (théorique). . . . . = 10,20 $^0/_0$

2) Acide di-ψ-cumylphosphinique $(C^{9}H^{11})^2PO^2H$.

0,500 grammes de substance ont donné. . . . . 0,1830 grammes $Mg^2P^2O^7$
P (trouvé. . . . . = 10,19 $^0/_0$ P (théorique). . . . . = 10,26 $^0/_0$

3) Acide p-tolylphosphinique CH^3. $C^6H^4PO(OH)^2$.

0,4876 grammes de substance ont donné. . . . . 0,3152 grammes $Mg^2P^2O^7$
P (trouvé. . . . . = 18,05 $^0/_0$ P (théorique). . . . . = 18,02 $^0/_0$

Ces analyses démontrent péremptoirement que l'analyse du phosphore organique par le peroxyde est quantitative. La méthode est plus simple et plus rapide que celle de Carius ou que la longue fusion oxydante avec un mélange chloraté ou salpétré. J'ai essayé aussi de déterminer par ce procédé la teneur en acide nucléino ou lécithinophosphorique des produits végétaux. Mais la quantité de phosphore enfermée est trop faible pour une analyse quantitative, même si l'on emploie 0,5 à 1 gramme de substance.

Comme le soufre et le phosphore des substances organiques on doit aussi pouvoir fixer, grâce au peroxyde, leur azote à l'état d'azotate de sodium. On transforme donc la détermination de l'azote organique en une analyse de nitrate en solution alcaline. Je n'exposerai ici que le principe de la méthode, pour prendre date, réservant à plus tard la publication des résultats expérimentaux. De toutes les méthodes qui permettent de doser les nitrates en solution alcaline celle de Devard est certes la plus simple et la plus pratique.

Pour les substances renfermant plus de 10 $^0/_0$ d'azote, il suffit d'en traiter 0,5 gr., si la teneur en azote est moindre on doublera ce poids, afin d'avoir dans le liquide au moins 0,3 gr. d'azote. On emploiera ensuite la méthode de Devard exactement selon les indications de l'auteur. Si la substance à brûler est peu riche en carbone on l'additionnera d'un composé plus riche exempt d'azote.

Ce procédé est surtout à recommander quand on analyse des substances brûlant difficilement ou des substances explosibles. Je crois aussi que cette méthode peut s'appliquer à la détermination des matières protéiques dans les produits végétaux, et je me propose d'étudier aussi son emploi dans ce cas. Peut-être est-il possible de perfectionner le procédé au peroxyde de façon à pouvoir le substituer au procédé de Kjeldhal.

On pourrait aussi, pour les substances pauvres en azote, avoir recours à un dosage colorimétrique analogue à ceux employés dans l'analyse des eaux.

La méthode au peroxyde de sodium et à la baryte ; un procédé simple pour le dosage du carbone des combinaisons organiques, en particulier de celles qui sont difficiles à brûler ou explosives.

Par **M. F. von Konek**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 888.)

De même que le soufre, le phosphore et, dans certain cas, l'azote on peut oxyder quantitativement, en acide carbonique et en eau, au moyen du peroxyde de sodium, le carbone et l'hydrogène des composés organiques. Il faut seulement prendre soin d'employer un excès suffisant de peroxyde et de lui mélanger très intimement la substance à doser. Pour cela il est bon de broyer cette dernière au mortier d'agathe puis de la tamiser à traverr une gaze fine. Les observations suivantes montrent qu'il faut faire varier la proportion de peroxyde avec la teneur en carbone et la constitution du composé à analyser : 12 grammes de Na^2O^2 sont suffisants pour oxyder totalement 0,5 gr. d'acide salicylique, de phénylthiourée de sucre et d'autres corps analogues ; mais si l'on emploie ces proportions avec la cinchonine, qui brûle difficilement, il se produit un dépôt abondant de carbone tandis que 0,25 gr. de l'alcaloïde sont brûlés complètement. On emploiera donc la proportion 0,5 : 12 pour les corps renfermant moins de 60 $^0/_0$ de carbone et 0,25 : 12 pour les corps qui en renferment plus. (Le cylindre que j'emploie pour ces combustions n'est pas propre à l'emploi de plus de 12 grammes Na^2O^2).

La combustion elle-même s'effectue exactement comme je l'ai décrit pour le dosage du phosphore. Il faut seulement, pour dissoudre le contenu du creuset et le laver, se servir d'eau le plus possible exempte d'acide carbonique, c'est-à-dire bouillie.

Si l'opération est bien conduite, le carbone de la substance à analyser est intégralement converti en acide carbonique qui reste fixé à l'état de Na^2CO^3. Le liquide obtenu est donc une solution de carbonate de soude avec un excès de soude. La détermination quantitative du carbone est ainsi ramenée à la détermination exacte du titre en carbonate de cette solution. Le peroxyde de sodium renferme toujours une certaine quantité de carbonate dont il faut tenir compte ; cette teneur varie assez peu, mais paraît dépendre de la façon dont on décompose le peroxyde.

En décomposant lentement par de l'eau exempte d'acide carbonique du peroxyde placé dans un récipient couvert on trouve, en moyenne, 1,80 $^0/_0$ Na^2CO^3. Mais si on opère comme pour une combustion, qu'on le fonde dans un creuset qu'on place dans de l'eau bouillie et qu'on lave avec soin, on trouve 2,0 — 2,2 $^0/_0$. Na^2CO^3. Cette différence provient évidemment de l'emploi de la pissette.

La teneur en Na^2CO^3 du peroxyde ne varie pour ainsi dire pas avec le temps si l'on a soin de le renfermer dans un vase de verre fermé hermétiquement à l'émeri qu'on n'ouvre que juste le temps nécessaire pour en prendre la quantité voulue. En observant ces règles il suffit de faire une détermination de CO^2 par 1/2 kilogramme de Na^2O^2. Si l'on veut, cependant, opérer d'une façon rigoureuse, on fera, en même temps que chaque combustion, un essai parallèle à blanc.

Pour déterminer l'acide carbonique dans la solution obtenue, on connaît un grand nombre de procédés. Les méthodes par titrage ne m'ont pas donné de bons résultats. Mais j'ai obtenu des chiffres très exacts en précipitant l'acide carbonique par le chlorure de baryum et en pesant le carbonate formé, tel quel ou après transformation en sulfate. La filtration et le lavage du $BaCO^3$ est longue et ennuyeuse aussi ai-je par la suite choisi un autre procédé : On dissout 101,67 gr. $BaCl^2 . 2H^2O$ dans un litre d'eau on obtient ainsi une solution dont 1 centimètre cube équivaut à 0,005 gr. de carbone (d'après le rapport 245 : 12). En contrôlant cette solution par deux déterminations gravimétriques de $BaSO^4$ j'ai trouvé :

1 centimètre cube. . . . . = 0,004987 grammes de carbone
1 » » . . . . = 0,004993 » »

Le mode opératoire est le suivant : On mélange intimement à 10-12 gr. Na^2O^2 0,25 ou 0,5 gr. suivant les cas, du corps à analyser, on enflamme le mélange puis on porte le creuset dans un verre couvert et l'on traite par l'eau puis on verse la solution dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes. On prélève 100 ou 200 centimètres cubes de cette solution, on laisse couler dans un ballon jaugé de 200 ou de 250 centimètres cubes, on ajoute 20-25 centimètres cubes de la solution de chlorure de baryum et on agite fortement. On laisse reposer et au bout de quelques minutes on filtre 100 ou 125 centimètres cubes du liquide surnageant. On acidule ce liquide à l'acide chlorhydrique et l'on y précipite le baryum à l'état de sulfate. La quantité trouvée, correspond à l'excès de chlorure employé. La différence entre la quantité initiale de chlorure de baryum et celle finalement dosée correspond à la somme (acide carbonique produit par la combustion + acide carbonique déjà existant dans le peroxyde). On ramène ainsi à un dosage de baryum la détermination du carbone, tout en évitant le lavage du carbonate de baryum. Avec un peu d'exercice cette méthode ne laisse rien à désirer comme rapidité ; les analyses suivantes montrent qu'elle est aussi très exacte.

Composé à analyser		Na^2O^2 grammes employés	Pour 0,1 gramme de substance $BaSO^4$ correspondant à				Carbone $^0/_0$	
Noms	Poids employé grammes		*a* excès de $BaCl^2$	*b* $BaCl^2$ employé	*c* CO^2 de Na^2O^2	*d* $b-(a+c)$	trouvé	théorique
Acide salicylique. . . .	0,5000	11,8	0,6430	1,9366	0,1130	1,1805	60,81	60,87
» salycilique. . . .	0,5000	11,6				1,1756	60,54	60,87
Cinchonine	0,2500	12,0	0,6750	2,4240	0,2360	1.5130	77,92	77,55
»	0,2500	11,9	0,6874	2,4240	0,2341	1,5025	77,38	77,55
»	0,2500	11,9	0,6888	2,4240	0,2341	1,5011	77,27	77,55
Nitrosotétrahydrocincho-nine (nitrite de) . . .	0,2500	12,0	1,0075	2,4240	0,2361	1,1805	60,80	60,96
Nitrosotétrahydrocincho-nine (nitrite de) . . .	0,2500	12,0	1,0056	2,4240	0,2360	1,1824	60,90	60,96
Acide picrique.	0,2500	11,1	1.5970	2.4240	0,2131	0,6140	31,62	31,44
Trinitrorésorcine. . . .	0,2500	12,0	1,6198	2,4240	0,2360	0,5682	29,26	29,38

S'il s'agit de composés renfermant du soufre, il faut d'abord déterminer la teneur de cet élément par la méthode rapide au peroxyde, puis soustraire la quantité de $BaSO^4$ équivalente. J'ai obtenu ainsi des résultats exacts pour l'analyse de la phénylthiourée et de la saccharine.

Je n'ai pas d'autres déterminations à publier pour le moment, mais je crois, d'après ces essais, pouvoir recommander dans tous les cas ma méthode, qu'il s'agisse de substances difficiles à brûler ou de composés explosifs dont l'analyse dans le tube à combustion est difficile et souvent inexacte. Dans ces cas cette nouvelle méthode rendra les mêmes services que le procédé à l'acide chromique par voie humide de Messinger. Je veux seulement insister brièvement sur quelques détails auxquels on se fait rapidement avec un peu d'exercice.

Il faut tenir compte, dans ces sortes d'analyses, d'un milligramme de carbone. On ne peut atteindre cette précision que si l'essai à blanc et la combustion sont effectués exactement de la même façon. D'autre part, un avantage de la méthode, c'est qu'à 1 milligramme C' correspondent 20 milligrammes $BaSO^4$. Un analyste un peu exercé ne fait pas une erreur de 5 milligrammes sur un dosage de baryte. Comme je l'ai dit j'ai aussi déterminé le carbone par pesée directe de $BaCO^3$ ou en transformant celui-ci en $BaSO^4$. J'ai obtenu de bons résultats avec les substances qui ne renferment pas trop de carbone, l'acide salicylique, par exemple. Pour les composés plus riche en carbone le précipité de $BaCO^3$ est si abondant qu'il est très difficile d'éviter, pendant son lavage complet, l'action sur la solution alcaline de l'acide carbonique de l'air.

En ce qui concerne les dosages par titrage, on sait que, dans l'industrie, on dose facilement le carbonate dans la soude en employant deux indicateurs ou en combinant un titrage avec une précipitation à l'état de carbonate de baryte. Le dosage à effectuer étant le même dans notre cas, je n'ai pas omis de faire des essais dans ce sens, mais jusqu'ici sans grand résultat. (les solutions sont, en effet, souvent colorées, ce qui empêche de voir exactement le virage des indicateurs). Je ne considère cependant pas la question comme close. La détermination du carbone organique deviendrait, en effet, l'analyse la plus simple et la plus rapide si l'on pouvait la ramener à un titrage. Il reste aussi à étudier comment l'on pourrait dégager l'acide carbonique de la solution et le recevoir dans un absorbant approprié d'une façon pratique ; un procédé de ce genre est utilisé pour l'analyse des eaux minérales.

J'ai pensé aussi à la détermination quantitative de l'hydrogène organique au moyen du peroxyde de sodium. Cet élément est transformé en eau qui, au moment de sa formation, décompose le peroxyde pour donner de la soude. Mais le peroxyde est très hygroscopique et ce problème paraît difficile à résoudre d'une façon simple et pratique pour l'analyste.

Pour terminer je résumerai les emplois du peroxyde de sodium dans l'analyse organique. Dans l'analyse qualitative, ce réactif permet de déceler rapidement et simplement tous les éléments importants. Dans l'analyse quantitative il permet le dosage rapide et exact du soufre, du phosphore et aussi du carbone. Si l'on ajoute à cela la méthode de Pringsheim pour le dosage des halogènes, on peut dire qu'à l'aide du peroxyde on peut doser quantitativement tous les éléments organiques importants à l'exception de l'hydrogène et parfois de l'azote.

Le peroxyde de sodium dans l'analyse organique qualitative. Une méthode simple pour remplacer l'analyse de l'azote suivant Lassaigne.

Par **M. F. von Konek**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 771.)

Il résulte de mes essais qualitatifs que le peroxyde de sodium (qui ne renferme comme impuretés qu'un peu d'acide carbonique et de chlore) est un agent remarquable pour l'analyse organique qualitative. Il permet de déceler facilement et rapidement tous les éléments organiques à part l'oxygène et l'hydrogène. Pour éviter à l'expérimentateur tout danger provenant d'une explosion, j'opère dans des creusets cylindriques à parois épaisses, en nickel ou en acier, munis d'un couvercle fermant à vis. Le diamètre intérieur du creuset est de 2 centimètres environ. Le couvercle est percé d'un trou qui est muni d'un tube d'acier ou de nickel de 1 à 2 millimètres de diamètre intérieur, long de 10 centimètres au moins, par lequel on laisse tomber un fragment de métal chauffé au rouge, pour provoquer l'inflammation de la masse.

On opère comme il suit :

On verse dans le creuset 5-10 grammes Na^2O^2 sec, on ajoute une bonne pointe de couteau de la substance à analyser réduite en poudre fine et l'on mélange avec un fil métallique jusqu'à ce que la masse soit homogène. On visse alors le couvercle, on place le creuset dans une capsule remplie d'eau froide, puis on laisse tomber par le tube sur le mélange un petit morceau de fil de fer porté au rouge. Il se produit une combustion explosive, mais je n'ai jamais remarqué que la matière s'échappât par le tube. On dévisse alors le couvercle, on introduit le creuset dans un verre plein d'eau, on laisse dissoudre et on emploie la solution obtenue pour la recherche qualitative.

Carbone. — On peut transformer en CO^2, qui se fixe à l'état de carbonate, le carbone de toutes les combinaisons organiques qui en renferment plus 40 %. On arrive aussi au résultat avec des composés moins riches, en répandant un peu de substance à analyser sur le mélange de peroxyde, de façon à amorcer la réaction lors de la chute du fragment chaud de métal. La dissolution de la masse après combustion dégage du gaz au contact des acides. On identifie le gaz comme CO^2 de la façon ordinaire en le dirigeant dans de l'eau de chaux ou de baryte. On peut aussi additionner la solution alcaline de chlorure de baryum il se produit un précipité volumineux, alors que le peroxyde seul ne donne naissance qu'à un léger trouble.

Azote. — Une des méthodes analytiques les plus employées est certes celle de Lassaigne qui consiste à décomposer la substance à étudier par le potassium ou le sodium au rouge et à identifier le cyanure éventuellement produit à l'état de bleu de Prusse. Les cas ne sont pas rares cependant où la teneur en azote des substances ne peut être décelée par cette méthode. Les bases organiques facilement volatiles, chauffées avec du sodium, distillent bien avant que le métal atteigne le rouge ; traités ainsi les corps nitrés et les diazoïques provoqueraient des explosions dangereuses. Mais il m'est arrivé aussi, pour des

produits complexes, des alcaloïdes par exemple, surtout si j'étais occupé à faire une démonstration rapide dans un amphithéâtre, qu'il se formait des produits azotés volatils de décomposition et qu'on n'obtenait que très faiblement ou même pas du tout la réaction du bleu de Prusse.

Tous ces inconvénients peuvent être évités si l'on emploie le peroxyde de sodium au lieu de sodium métallique. J'ai trouvé que l'azote organique est oxydé en acide azotique par le peroxyde, cet acide se fixe à l'état d'azotate sur la soude formée, on le décèle facilement dans la dissolution au moyen de brucine ou de diphénylamine. J'ai essayé par ce procédé des composés azotés de toutes sortes volatils, liquides, solides et difficiles à comburer et toujours avec un résultat positif. Je puis donc affirmer que cette méthode est générale. Avec les substances très volatiles, éthyl ou propylamine, on en laisse tomber quelques gouttes sur le peroxyde, on mélange rapidement, puis on ajoute, pour assurer la combustion, une pointe de couteau d'une substance indifférente riche en carbone, sucre, camphre ou naphtaline et l'on enflamme. La dissolution de la masse donne avec le sulfate de diphénylamine une coloration bleue intense, un essai à blanc ne donne aucune coloration. Si la substance renferme peu de carbone (urée, guanidine, hydrazine, pyrazol, etc.), il faut ne pas omettre l'addition d'un composé riche en carbone.

Corps explosifs. — Les combinaisons nitrées et diazoïques peuvent être oxydées par cette méthode sans aucun danger et donnent une réaction intense d'acide nitrique. Avec les corps aromatiques nitrés j'ai pu faire quelques observations intéressantes :

Les dérivés mononitrés (chloro et bromonitrobenzènes, toluènes, etc.), ne brûlent en présence de peroxyde et de sucre que si on enflamme le mélange.

Les corps dinitrés brûlent sans inflammation préalable, simplement par mélange prolongé. Enfin les composés trinitrés explosent dès qu'on les mélange mais sans danger. J'ai pu employer cette méthode avec la créatine, la créatinine et les corps voisins dont l'azote ne peut être dosé quantitativement par la méthode de Kjeldahl. On peut aussi, par ce procédé, démontrer rapidement la teneur en matières protéiques des albuminoïdes. S'il s'agit de graines végétales, il faut les réduire au préalable en poudre très fine. J'ai étudié aussi avec succès diverses sortes de farines. Les corps les plus difficiles à brûler sont oxydés complètement, tels les alcaloïdes du quinquina, il faut seulement les traiter avec 40 fois leur poids de peroxyde.

Disons enfin qu'on peut ainsi déceler la présence de l'azote inorganique par traitement avec le peroxyde et le sucre. On reconnaîtra ainsi l'azote du sel ammoniac.

Il arrive que le peroxyde en solution concentrée donne avec la diphénylamine des points bleus. Cela ne gêne cependant nullement la netteté de la réaction, la différence étant facile à faire. Ce fait provient de ce que l'oxygène employé à la combustion du sodium n'est pas toujours absolument exempt d'azote.

D'autres éléments qu'on rencontre fréquemment dans les composés organiques, le soufre et le phosphore ne gênent en rien la réaction. Au contraire, ils peuvent être identifiés facilement et sans erreur possible à côté de l'azote. Les halogènes rendent nécessaire une petite modification du procédé. Ces éléments sont transformés par le peroxyde en halogénates ou perhalogénates de sodium. Or, ces sels donnent avec les sulfates de brucine et de diphénylamine les mêmes réactions que les nitrates. Il faut donc prendre soin de décomposer ces sels avant de rechercher l'azote. On peut effectuer cette opération de deux façons : Ou bien on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution et l'on ajoute de l'iodure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'iode après que celui qui s'est séparé a été chassé par ébullition et l'on précipite les composés oxyhalogénés réduits ainsi en sels halogènes par le sulfate d'argent. Dans le liquide filtré on recherche les nitrates. Ou bien on réduit les sels oxygralogènes par un excès d'acide sulfureux et on opère comme précédemment. J'ai obtenu ainsi de très bons résultats avec nombre de corps nitrohalogènes.

Soufre. — Le soufre organique est oxydé quantitativement en acide sulfurique par le peroxyde. Cette réaction se prête très bien à l'analyse qualitative, la présence d'autres éléments n'ayant aucune influence. Elle permet de constater la présence de soufre protéique dans les matières albuminoïdes, c'est ainsi qu'en oxydant, par ce procédé, un gramme de farine, on obtient des quantités pondérables de sulfate de baryte.

Phosphore. — Le phosphore organique est oxydé en acide phosphorique par le peroxyde. La dissolution de la masse est acidifiée à l'acide azotique et traitée par le molybdate d'ammonium, ou bien elle est acidulée à l'acide chlorhydrique, neutralisée à l'ammoniaque puis traitée par de la mixture magnésienne. La présence d'autres éléments ne gêne pas la réaction.

Halogènes. — Comme nous l'avons dit, le peroxyde transforme les halogènes des combinaisons organiques en halogénates ou en perhalogénate. On ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcaline puis de l'iodure de potassium et du chloroforme ou du sulfure de carbone. En agitant il se produit une coloration pourpre ou violette. Pour distinguer les halogènes les uns des autres on réduit d'abord par l'acide sulfureux puis on observe le précipité que forme le nitrate d'argent. Signalons que le peroxyde renferme toujours un peu de chlore qui produit un trouble net avec le nitrate d'argent. Mais la proportion en est si faible qu'elle ne présenterait aucun inconvénient pour un procédé quantitatif de dosage des halogènes.

Les essais que je viens d'esquisser montrent donc qu'on peut identifier tous les éléments organiques, à l'exception de l'oxygène et de l'hydrogène au moyen du peroxyde de sodium. Le procédé est surtout à recommander pour les expériences de cours. S'il s'agit d'éléments plus rares dans les combinaisons organiques, arsenic, sélénium, tellure, bore, antimoine on les identifiera, après combustion au moyen du peroxyde, dans la solution alcaline à l'état d'arseniates, séléniates, tellurates, borates et antimoniates. Les métaux lourds qui existent dans les sels organiques restent à l'état d'hydrates ou d'oxydes dans la dissolution alcaline. On les séparera par simple filtration et l'on analysera le précipité.

CÉRAMIQUE

Sur la résistance de matériaux réfractaires employés en métallurgie.

Par **M. B. Osann.**

(*Stahl und Eisen*, **1903**, p. 823.)

Les conditions de réception imposées aux matériaux réfractaires destinés aux usages métallurgiques et devant être employées dans un cas bien déterminé sont très variables, ce qui est l'indice d'une profonde incertitude régnant à ce sujet dans l'esprit des techniciens. Dans certains cas, on ne néglige aucun sacrifice d'argent pour employer les matières les plus coûteuses ce qui entraîne des dépenses inutiles. Dans d'autres, les nécessités de la concurrence conduisent à employer des substances qui ne répondent nullement au but poursuivi. Je citerai comme exemple les hauteurs teneurs en alumine réclamées pour les matériaux de construction des hauts fourneaux ; beaucoup de métallurgistes ont des exigences exagérées à ce point de vue.

Un ingénieur chargé de la construction d'un haut fourneau se trouvant sous le poids de la responsabilité qui lui incombe choisit la meilleure qualité de matériaux réfractaires. Comme les fabricants de produits de ce genre indiquent la teneur en alumine comme critérium de leur qualité, ils renchérissent encore sur la demande qui leur a été faite et le constructeur se trouve amené à employer de tels matériaux, contrairement à sa conviction intime. On ne peut que regretter que le but se trouve ainsi dépassé, mais la faute en est plus encore au fabricant qu'à l'ingénieur.

Bien que beaucoup de métallurgistes n'accordent qu'une importance relative à la proportion d'alumine et à l'infusibilité des matériaux employés, les choses ne sont pas simplifiées pour cela. Ils disent avec raison : « En imposant de telles conditions, nous voulons obliger les fabricants à n'employer que des matières de première qualité, à les mélanger et les cuire avec toutes les précautions voulues. »

L'exagération dans ce sens ne conduit pas à atteindre ce que l'on désire, mais souvent exactement le contraire. Je veux essayer d'éclaircir cette importante question et ne puis que regretter que sa nature m'empêche de donner des indications numériques et exactes. La conférence faite dernièrement par le Dr Jochum à la réunion annuelle de l'association allemande des fabricants de produits réfractaires donne une idée des multiples points de vue qu'il y a lieu de considérer dans la préparation des produits de cette nature (1).

Four a reverbère

Le choix des matériaux destinés à la construction des fours à reverbère est relativement facile. L'action destructive des scories peut être négligée si nous exceptons le cas des revêtements en dolomie ou en magnésite. En ce qui concerne les matières exposées à l'action des gaz telles que celles constituant la voûte, l'essai de leur infusibilité par comparaison avec les montres de Seger et la détermination de leur dilatation ou de leur retrait sous l'action de la chaleur fournissent de bonnes indications. L'action destructive du fer et du manganèse volatilisés et oxydés est inévitable ; celle des gaz de générateur renfermant souvent des alcalis vient encore s'y ajouter. Il en résulte une accumulation de scories dans les carneaux et les conduits servant au dégagement des gaz.

Cubilot

Les matériaux devant servir à la construction des cubilots sont d'un choix beaucoup plus délicat. Ils doivent résister à l'action mécanique exercée sur eux par la descente des charges successives. En outre, les scories basiques et les brusques changements de température auxquels ils sont soumis les éprouvent beaucoup. Cette dernière influence n'existe que dans le cas des cubilots de fonderie à marche discontinue ; elle n'existe pas dans le cas des fours du même genre employés dans les aciéries et il semble que ces derniers devraient donner une idée exacte de la façon dont se comportent les revêtements réfractaires.

On admet généralement que l'on doit employer, pour la construction des cubilots, des matériaux possédant une teneur moyenne en alumine de la qualité dite demi-réfractaire on a obtenu de très bon résultats par l'emploi d'un schiste quartzeux que l'on trouve à Crummendorf près de Striegau. On a également employé avec succès un revêtement constitué par un drainage en sable argileux renfermant environ 90 % de silice et 8 % d'alumine. Cette substance est désignée dans le commerce sous le nom de kaolin : la désignation de kaolin brut serait plus exacte.

Des essais comparatifs faits dans une aciérie de l'Allemagne occidentale ont démontré que les revêtements en sable argileux pouvaient supporter 500 charges tandis que les revêtements en matériaux réfractaires employés auparavant ne suffisaient pas à plus de 60 à 80 charges.

Dans la même acierie, on a fait l'expérience qu'une matière réfractaire de qualité très médiocre, employée pour le revêtement des évents et des cheminées des foyers de chaudières, constitue le meilleur revêtement pour les poches servant à la coulée de l'acier.

(1) *Tonindustrie-Zeitung*, **1903**.

Les professeurs H. Seger et E. Cramer ont étudié la résistance de l'argile quartzeuse de Crummendorf au point de vue des scories. Cette étude a été faite au laboratoire de la *Thonindustrie Zeitung* (1) dans le but d'employer cette matière au revêtement des fours à chaux ou à ciment. Dans ce but on confectionna des cônes en chaux et en ciment que l'on disposa sur des plaques de matières diverses et chauffa dans un four à porcelaine à 1600° environ. La scorification la plus grande s'observa dans le cas de la brique de Dina, très riche en silice, les briques en argile réfractaire renfermant 52 % d'alumine furent un peu moins attaquée et l'argile quartzeuse ne le fut que très peu. En rapportant ces conclusions. Cramer rappelle qu'il y a déjà longtemps que l'on s'est aperçu que les meilleurs creusets à verrerie n'étaient pas ceux que l'on fabrique avec les matériaux les plus réfractaires, mais ceux dont la surface extérieure est la moins poreuse qui offrent ainsi beaucoup moins de points d'attaque au verre fondu. C'est pour la même raison qu'un cristal de sucre candi résiste beaucoup mieux à l'action dissolvant de l'eau qu'un morceau de sucre en pain lequel étant poreux s'imprègne aussitôt d'eau dans toute sa masse.

Dans les essais qui précèdent la brique de Dina est la moins compacte, l'argile réfractaire tient le milieu entre celle-ci et l'argile de Crummendorf. Les résultats favorables obtenus avec cette dernière s'expliquent aisément en raison de la surface extrêmement compacte que présentent les revêtements obtenus par son emploi ; mais il n'est nullement prouvé que toutes les matières que l'on trouve dans le commerce fournissent des résultats aussi bons, alors même qu'elles posséderaient la même composition chimique.

Cramer admet qu'une bonne substance pour revêtement est caractérisée par la propriété de ne pas prendre de retrait par dessication. On peut expérimentalement déterminer la proportion de kaolin et de sable quartzeux qu'il faut employer pour obtenir ce résultat à la condition de tenir compte de la grosseur des grains de substances employées. Certains kaolins pauvres en feldspath se présentent dans la nature avec la composition voulue. Ceci étant admis il suffit pour examiner une masse de revêtement de déterminer sa densité avant et après calcination ; les nombres trouvés dans les deux cas ne doivent différer que d'une petite quantité. Cramer effectue la calcination de la masse au four à porcelaine dure.

Ces considérations permettent de prévoir qu'il n'est pas impossible de préparer artificiellement des mélanges fournissant de bons revêtements ; les mélanges ainsi préparés posséderaient l'avantage d'un prix de revient beaucoup moins élevé que le kaolin brut dont le prix se trouve souvent très augmenté par des frais de transport considérables.

En terminant ce chapitre je dirai qu'en l'absence d'une argile quartzeuse de bonne qualité on doit donner la préférence aux matériaux demi-réfractaires renfermant une proportion moyenne d'alumine. Pour les cubilots de fonderie il est très avantageux d'employer des matières premières de qualité ordinaire dont le peu de durée se trouve largement compensé par leur bas prix. On doit cependant remarquer qu'un revêtement trop riche en silice a pour conséquence une forte proportion de soufre dans la fonte obtenue car la désulfuration s'effectue d'autant mieux que les scories sont plus basiques. Mais ceci n'empêche pas que des matières riches en silice et pauvres en alumine ne possèdent une grande résistance si leur structure est suffisamment compacte car dans ce cas on n'a plus à redouter que la désulfuration ne s'effectue normalement.

Haut fourneau

Dans le haut fourneau les influences destructives sont entièrement différentes si l'on considère d'une part l'ouvrage, et les étalages d'autre part la cuve. Dans l'ouvrage et les étalages il y a lieu de tenir compte de la haute température et de l'action des scories ; dans la cuve la température est peu élevée mais les causes mécaniques de destruction sont très importantes.

Il n'est pas difficile d'obtenir actuellement des matériaux réfractaires supportant la température du haut fourneau. Ceux-ci sont faciles à éprouver ; il suffit de les chauffer dans un four Deville en même temps que des montres de Seger. La montre n° 20 correspond à 1700°, le n° 24 à 1820° ce qui est la température la plus élevée que l'on puisse obtenir dans un haut fourneau.

Mais il n'en est pas de même en ce qui concerne l'action dissolvant des scories ; aucune matière réfractaire n'est capable de résister longtemps à cette action. Cette observation a amené Burgers (2) à introduire du carbone dans la composition des briques réfractaires employées pour la construction des hauts fourneaux.

Dans une autre direction et partant du principe que l'eau est la meilleure substance réfractaire, on a proposé et employé une circulation d'eau froide en vue de réduire l'attaque des matériaux de construction des hauts fournaux.

La littérature technique renferme très peu de renseignements relatifs aux briques pour haut fourneau ; van Vloten indique une teneur en alumine de 36 à 38 % que l'on porte à 41-44 % pour l'ouvrage et les étalages. Jung (3) rapporte que les fabriques de produits réfractaires fournissent avec garantie des briques renfermant 45 à 50 % d'alumine mais ne possède aucune expériences personnelles sur leur résistance et à un autre point de vue, tous les auteurs sont unanimes à reconnaître l'importance qu'il y a d'employer des briques bien cuites et très compactes pour la construction de la cuve.

On voit par ce qui précède que la teneur en alumine est fort incertaine : certains techniciens soumettent les briques réfractaires à un essai de résistance à l'écrasement. On peut dire qu'il n'existe pas actuellement de méthode d'essai à l'abri de toute critique et il est à désirer que cette importante ques-

(1) *Tonindustrie Ztg.* **1901**, p 976, et *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 776.
(2) *Stahl und Fisen*, **1890**, p. 112.
(3) *Stahl und Eisen*, **1895**, p. 622.

tion soit l'objet d'une étude approfondie. Au reste tous les auteurs sont unanimes à reconnaître la supériorité de briques bien cuites pour la construction de la cuve. Ceci est à peu près tout ce qu'un métallurgiste peut tirer de la littérature technique s'il ne sait les conditions de réception à imposer pour la fourniture des matériaux réfractaires devant servir à la construction du haut fourneau.

La teneur en alumine la plus convenable est très discutée ; les chiffres indiqués varient entre 34 et 50 %. Certains techniciens exigent en outre une résistance minimum à l'écrasement.

Il est difficile de dire exactement où se trouve la vérité car il n'existe pas encore de méthode d'essai véritablement appropriée à ces conditions particulières.

Il est hors de doute que la détermination du degré de fusibilité par comparaison avec les montres de Séger et la connaissance de la proportion d'alumine et de fondant sont insuffisantes. Il est évident que le produit doit résister à la température correspondant aux montres 20 à 24. Mais il est inexact de dire qu'un produit réfractaire est inférieur à un autre parce qu'il contient quelques centièmes de moins d'alumine, quelques centièmes de plus de fondant ou qu'il est un peu moins réfractaire. Pour tirer des conclusions conformes à celle de la pratique il est nécessaire de bien connaître les influences destructrices à laquelle il doit résister.

Nous avons déjà parlé de l'action corrosive des scories fondues : le refroidissement par l'eau est le seul moyen d'y remédier. Burger est allé très loin dans ce sens ; il constitue la cuve et l'autel par des pièces en fonte recouvertes d'une brasque en chamotte de 60 centimètres d'épaisseur. On a construit à Ria (1) un petit haut fourneau dont l'autel est ainsi refroidi par circulation d'eau ; l'avenir apprendra si l'abaissement de température ainsi provoqué n'amène pas d'irrégularité dans la marche du haut fourneau.

Quelques établissements exigent que les matériaux réfractaires destinés à la construction de haut-fourneaux refroidis par ruisselement d'eau sur leur surface extérieure possèdent une certaine porosité. On détermine celle-ci en plaçant les briques pendant 24 heures dans l'eau courante et observant leur augmentation de poids. Cette pratique est en usage depuis une dizaine d'années et il semble qu'elle a trouvé un accueil favorable ; on peut se demander si c'est à bon droit.

On peut penser que si l'absorption de l'eau par les matériaux réfractaires jouait un si grand rôle, le revêtement des parties inférieures du haut fourneau par une armature en fonte, laquelle exclut tout contact entre l'eau et les briques, serait à rejeter. Or, ce dispositif a fourni de très bons résultats, il est de plus en plus employé dans les installations modernes et l'on peut en conclure que la porosité des matériaux réfractaires a peu d'importance. Au contraire, il est certain que cette porosité favorise l'action corrosive des scories. Le Dr Jochum indique que l'on introduit du poussier de coke et d'autres corps analogues dans l'argile en vue d'obtenir la porosité exigée. Ceci n'est pas exact à notre avis ; la partie supérieure de la cuve est presque toujours protégée par un revêtement intérieur très compact lequel possède une grande infusibilité en raison de la poussière de carbone provenant des zones supérieures du haut fourneau. Cette observation a amené Burgers (2) à employer pour la construction des briques formées de coke pulvérisé (23 à 46 %) de chaux et de minerai broyé ; le tout étant mélangé et comprimé. On obtient ainsi une masse qui devient plus dure que les briques réfractaires elles-mêmes.

Le fond du creuset n'est pas exposé à l'action des scories ; il semble qu'il devrait résister longuement puisqu'il n'a qu'à supporter la température de la fonte liquide. Il est cependant assez rapidement détruit en raison de la poussée qu'il supporte. Si l'on suppose qu'un cube de matière réfractaire de 100 millimètres d'arête soit plongé dans un bain de fonte liquide, la poussière verticale de bas en haut nécessaire pour l'y maintenir, est d'environ 5 kilogrammes. Aussi lorsqu'une des briques constituant le fond du creuset vient à se détacher elle vient surnager à la surface du bain et se dissout rapidement dans la couche de scories fondues qui le surmonte.

Les parois du creuset doivent résister encore à la pression exercée par la colonne de matières existant dans le creuset. Cette pression exprimée en kilogrammes a pour valeur le produit de la surface en décimètre carré par la hauteur en décimètres.

$$P = F \times h \times 7{,}3,$$

P pression exercée par la fonte liquide en kilogramme.
F projection horizontale en décimètre carré de la masse de fonte.
H hauteur occupée par la fonte en décimètre.

La présence de fissures, dans les parois du creuset ou son fond, diminue considérablement leur résistance à cette pression et à tous les efforts mécaniques. On évite ces fissures, dans la mesure du possible, en n'employant que des briques bien cuites et de forme très régulière, en construisant le creuset avec beaucoup de soins et choisissant des briques aussi grandes que possible de façon à réduire le nombre de joints.

Il est beaucoup plus avantageux d'être moins exigeant sous le rapport de la proportion d'alumine et de reporter l'économie ainsi réalisée sur les dimensions des briques employées. Nous avons vu employer avec avantage un fondement de poudingue avec revêtement en chamotte de bonne qualité ; il arrive bien que le revêtement se détruit, mais cette destruction ne va jamais jusqu'au fondement en raison de homogénéité.

En ce qui concerne les briques renfermant du carbone, on prétend souvent qu'elles fournissent de bons résultats pour la fabrication de la fonte grise, mais de mauvais pour celle de la fonte blanche. C'est surtout la sole qui est exposée à se détruire, les étalages et l'ouvrage résistent beaucoup mieux.

(1) *Stahl und Eisen*, **1893**, p. 237.
(2) *Stahl und Eisen*, **1890**, p. 112.
(3) *Stahl und Eisen*, **1892**, p. 270.

Burgers a déjà indiqué que les dimensions restreintes données à ces briques sont de nature à limiter leur champ d'application; mais on a depuis remédié à cet inconvénient.

Ces briques spéciales ont été employées avec succès pour la fabrication de l'acier Thomas, ce qui donne raison à Burgers. On serait tenté d'attribuer leur destruction à ce fait que la fonte blanche et pauvre en carbone tend à dissoudre le carbone qu'elles contiennent, mais cette explication quoique plausible est insuffisante. La fonte blanche étant d'autant plus fluide qu'elle contient plus de phosphore, il est naturel qu'elle attaque plus énergiquement les revêtements du haut fourneau.

Les briques renfermant du carbone possèdent la propriété remarquable d'éviter la formation de dépôts adhérents aux parois du creuset, ce qui est un grand avantage. Ces dépôts ne proviennent pas du bain de fonte lui-même mais des régions supérieures du haut fourneau (1). Ils sont constitués par du fer pauvre en carbone et peu fusible qui tombe au fond de la fonte liquide en raison de sa grande densité et y devient adhérent si la température de la fonte surchauffée est insuffisante pour le fondre.

Les briques renfermant du carbone peuvent agir des deux façons sur ces dépôts. Elles peuvent contribuer à leur carburation et abaisser ainsi leur point de fusion, ce qui facilite leur dissolution. D'autre part, leur bonne conductibilité pour la chaleur a probablement pour conséquence d'atténuer dans une grande mesure l'abaissement local de température provoqué par la chute d'un fragment de métal ; cet abaissement étant rapidement compensé et réparti sur une grande masse ne produit pas d'effets nuisibles.

Si, au contraire, les parois du four sont mauvaises conductrices, la dissolution des dépôts est ralentie et s'il tombe dans un temps donné une quantité de métal supérieure à celle qui se dissout, les dépôts s'accroissent, dans le cas contraire, ils diminuent. En ce qui concerne la conductibilité de ces briques, nous rappelerons que les briques de charbon de cornue et de goudron fabriquées par Pourcel en vue de la préparation du ferromanganèse au haut fourneau conduisaient douze fois mieux la chaleur que les briques réfractaires ordinaires (2).

La magnésite a été employée à titre d'essai à Rombach et à Kladus. On ne sait rien de précis sur le résultat de ces essais si ce n'est qu'on a renoncé à cet emploi à Kladus.

Lürmann a proposé de relier les briques de petites dimensions au moyen d'un mortier rendu facilement fusible par addition de chaux et de ciment. Ce procédé est encore employé dans quelques usines au dire de Jung (1895), mais il ne semble pas avoir eu un succès certain ni durable.

Pendant la fabrication du ferromanganèse, il y a mise en liberté d'importantes quantités de graphite lequel pénètre dans les joints et dans les briques mêmes par leurs fissures, occasionnant la destruction rapide des revêtements en les faisant éclater. Pour remédier à ce grave inconvénient, il est nécessaire d'apporter tout le soin possible à la confection des joints et de choisir des briques aussi denses et aussi compactes que possible.

Il nous reste encore à parler des briques servant à la construction de la cuve des hauts-fourneaux. Les profils étroits adoptés pour la construction des hauts-fourneaux modernes et leur rendement élevé ont pour conséquence leur usure et leur destruction rapides. La plupart de ces hauts-fourneaux doivent être mis hors d'activité, non pas à cause du mauvais état des étalages et de l'ouvrage, mais à cause de celui de la cuve elle-même. La maçonnerie de cette dernière est beaucoup moins bien protégée que celle des parties inférieures qui sont refroidies par circulation d'eau et soutenues par une armature de fonte de forme appropriée.

Nous avons eu récemment l'occasion d'examiner un haut-fourneau éteint dont l'épaisseur des parois était réduite à 50 millimètres dans la plus grande partie de la cuve ; un simple anneau circulaire avait conservé une épaisseur de 150 millimètres. Ces faits ont décidé certains techniciens à soumettre cette partie du haut-fourneau au refroidissement par circulation d'eau et à la consolider par une armature. Cette solution est très coûteuse d'autant plus qu'elle ne dispense pas d'employer des briques très résistantes.

Les causes de destruction en présence desquelles l'on se trouve, sont multiples. Nous avons tout d'abord l'usure mécanique produite par la descente continuelle des charges de minerai et de coke ; si cette cause était unique la diminution d'épaisseur des parois de la cuve serait parfaitement régulière, ce qui n'est pas le cas. Il y a donc au moins une autre cause de destruction.

On distingue deux zones en mauvais état dans un haut-fourneau mis hors d'usage. L'une, soumise à une température de 300 à 400° est située à 1,50 m. du gueulard et s'étend jusqu'à 3 mètres de celui-ci. L'autre correspond à la mi-hauteur totale du haut-fourneau est soumise à une température de 1000° environ ; elle correspond au plan horizontal occupé par le dispositif de refroidissement de la cuve, lorsque celui-ci existe. C'est cette dernière zone qui est la plus rapidement détruite.

La destruction de la zone supérieure est due à la mise en liberté de carbone aux dépens de l'oxyde.

$$2CO = C + CO^2.$$

Le processus de cette destruction a été décrit plusieurs fois (3), il est lié à la présence d'oxyde de fer dans les argiles réfractaires, oxyde de fer qui provient lui-même des pyrites de fer qui accompagnent toujours celles-ci dans leurs gisements.

Nous avons eu l'occasion d'observer ce phénomène à la Ilseder Hütte, il y a plusieurs années déjà. L'aspect extérieur de la brique n'est nullement changé ; si l'on y enfonce une lame de couteau, on recueille un mélange de poudre noire (carbone) et de débris de chamotte en menus fragments. La maçonnerie est attaquée dans toute son épaisseur.

Il est à remarquer que la réaction n'est nullement influencée par la quantité d'oxyde de fer présente ;

(1) *Stahl und Eisen*, **1902**, p. 261.
(2) *Stahl und Eisen*, **1885**, p. 484.
(3) *Stahl und Eisen*, **1898**, p. 168.

il suffit d'une très faible quantité de celui-ci pour amener la pénétration d'une quantité illimitée de carbone [1]. Cette mystérieuse réaction ne s'accomplit activement que vers 300 à 400° ; elle a cependant été observée à des températures plus élevées mais avec une activité très faible.

C'est pour cette raison qu'il n'est pas permis de s'expliquer de même la destruction de la zone portée à 1000°. Il n'est pas possible, dans l'état actuel de la question de fournir une réponse définitive à cette question. Tout ce qu'il est permis de faire c'est d'examiner la possibilité de l'action des alcalis.

Cette hypothèse suppose que la zone attaquée est limitée en bas par la température de condensation des vapeurs de silicates alcalins, en haut par la température nécessaire à la formation de ces combinaisons. Les composés alcalins à l'état gazeux n'exercent pas d'action destructive sensible. Les fours servant à la cuisson du grès verni, dans lesquels on projette intentionnellement de grandes quantités de chlorure de sodium ne sont pas soumis à une destruction rapide et leur examen ne révèle aucune particularité remarquable.

Parmi les combinaisons des alcalis qui prennent naissance dans le haut-fourneau on doit citer le cyanure de potassium et celui de sodium. Il n'existe heureusement que mélangé avec de grandes quantités de dérivés non vénéneux (carbonate, manganate, ferrate de potassium) [2]. Sans cela on n'aurait pas manqué de signaler de graves cas d'empoisonnement, ce qui n'a jamais eu lieu à ma connaissance. La présence de dérivés alcalins s'explique par ce fait, que la houille renferme souvent des chlorures alcalins ; il en est de même de certains minerais, ce qui n'a rien de surprenant lorsque leur gangue est argileuse. Nous ne connaissons pas les réactions qui s'accomplissent dans le haut-fourneau, mais il est établi que les gaz de l'ouvrage renferment des quantités relativement importantes de cyanure et de carbonate de potassium ainsi que de vapeurs de potassium. Dans les régions supérieures, il est vraisemblable que le cyanure de potassium agit comme réducteur sur le minerai pour se transformer en azote, gaz carbonique et carbonate de potassium. Il est possible que ce dernier réagisse avec la silice du revêtement pour donner des silicates facilement fusibles qui pénètrent les briques réfractaires. Dans les hauts-fourneaux au coke les sels de sodium remplacent ceux de potassium. Enfin la poussière déposée sur les parois de la cuve facilite peut-être la réaction en s'imprégnant régulièrement des sels alcalins volatilisés.

Lürmann [3] a observé une destruction des fours à coke par les silicates alcalins due à la présence d'une importante proportion de chlorure de sodium dans la houille. Une de ces briques contenait 7,17 % de soude et était devenue semblable à une éponge par suite du dégagement de chlore. La destruction s'était d'abord manifestée dans les conduits d'évacuation des gaz chauds ; elle ne se manifeste pas lorsque ces gaz sont utilisés en vue de la récupération des sous-produits.

Nous ne parlerons pas ici des causes de destruction des fours traitant des minerais riches en manganèse ni des phénomènes que l'on observe dans les hauts-fourneaux traitant des minerais zincifères ; on sait que l'on doit employer dans ce dernier cas des briques de grandes dimensions, de façon à avoir aussi peu de joints que possible.

Conclusions

Une méthode capable de déterminer avec exactitude la valeur des briques réfractaires pour hauts-fourneaux doit surtout tenir compte de leur compacité et de l'absence de toute fissure. La matière servant à leur confection doit diminuer le moins possible de volume et de forme pendant la cuisson, de manière à fournir des briques résistantes et d'une forme très régulière. La densité est la propriété la plus importante des briques servant à la construction de la cuve ; celles destinées aux récupérateurs de chaleur doivent posséder une grande résistance à l'écrasement.

L'appareil de Seger permet de déterminer la densité d'une façon très simple ; il est très vraisemblable que la résistance à l'écrasement est en relation simple avec la densité, mais ce point n'est pas établi expérimentalement. La dureté ne peut se déterminer que d'une façon empirique d'après le son.

Ces différentes propriétés peuvent être modifiées en faisant varier les proportions respectives d'argiles diverses et d'élément dégraissant. Une proportion élevée de silice est peut-être susceptible de fournir des matériaux d'excellente qualité ; les pots employés pour la fabrication du verre fournissent un exemple des résultats que l'on peut atteindre dans ce sens. Les essais de ce genre ne peuvent être entrepris utilement qu'avec la collaboration constante du fabricant de produits réfractaires et du métallurgiste ; aucun des deux ne saurait se dispenser de l'expérience et des connaissances scientifiques de l'autre. Aussi est-il à désirer que ces importantes questions soient l'objet d'études sérieuses et approfondies.

---

(1) Voir Ledebur. — *Eisenhüttenkunde*, **1899**, p. 288.
(2) Percy-Wedding. — **1868**, p. 259 ; *Stahl und Eisen*, **1884**, p. 262.
(3) *Stahl und Eisen*, **1892**, p. 267.

Produits réfractaires.

Par **M. Arthur Lodin** (1).
Ingénieur en chef au corps des mines.

L'industrie des produits réfractaires est intimement liée à l'industrie métallurgique ; les progrès de l'une sont fréquemment subordonnés à ceux de l'autre. Le développement considérable pris par les fours à récupération depuis une quarantaine d'années n'aurait jamais été réalisé si un emploi judicieux de la brique de silice n'avait permis de construire des voûtes capables de résister aux températures développées grâce au chauffage de l'air secondaire. De même, la déphosphoration des fontes n'est devenue pratique que parce qu'on a trouvé le moyen d'obtenir, à un prix modéré, des revêtements basiques.

La résistance des matériaux réfractaires aux actions diverses qui tendent à provoquer leur destruction est de caractère essentiellement relatif. Les meilleures briques de silice, capables de résister longtemps à l'action d'une flamme portée à très haute température, se dissoudraient très rapidement dans le laitier basique d'un haut fourneau, si l'on voulait les employer comme briques de creuset. Inversement les briques alumineuses, usitées ordinairement pour la construction des parties inférieures des hauts fourneaux, ne pourraient servir à constituer la voûte d'un four Siemens-Martin ; leur contraction amènerait inévitablement la chute de cette voûte.

Aucune matière réfractaire, quelle qu'elle soit, ne saurait résister indéfiniment à l'action des matières fondues ; la conservation approximative du profil des foyers métallurgiques ne peut être assurée que par un refroidissement méthodique, réglé de manière à arrêter la destruction de la paroi à une certaine distance de sa surface extérieure. Aussi a-t-on pu dire, sans trop d'exagération, que l'eau est la meilleure de toutes les matières réfractaires.

Son action protectrice implique nécessairement une perte de chaleur assez importante. La suppression complète du revêtement réfractaire et son remplacement par des parois métalliques énergiquement refroidies constitue donc une mesure d'exception, dont l'application doit être limitée aux régions où l'action corrosive des laitiers ou scories atteint son maximum d'intensité. Partout ailleurs, on emploie simplement des revêtements réfractaires dont on fait varier la composition suivant les circonstances, de manière à leur assurer le maximum pratique de résistance.

L'ensemble des produits réfractaires constitue une série presque continue, au point de vue de leur degré d'acidité ou de basicité, depuis les briques de silice jusqu'aux produits dolomitiques ou magnésiens, les termes moyens de la série étant représentés par les pâtes silico-alumineuses. Cette série peut se diviser en quatre sections principales, rangées dans l'ordre suivant, de basicité croissante :

1° Produits siliceux (briques de Dinas) ;
2° Produits silico-alumineux, plus ou moins riches en alumine ;
3° Produits neutres, à base de graphique ou de fer chromé ;
4° Produits basiques (à base de dolomie ou de magnésie).

La deuxième de ces sections a été l'origine de la fabrication des produits réfractaires ; elle représente, aujourd'hui encore, l'élément principal de cette fabrication. Les usines qui la pratiquent y joignent souvent, à titre accessoire, la fabrication de produits siliceux, alumineux, parfois magnésiens, en quantité restreinte, ou bien celle des grès cérames, parfois même celle de la céramique artistique. Cette dernière branche d'industrie a acquis une importance considérable dans certaines usines, situées aux environs de Paris, concurremment avec celle de produits réfractaires ; en Belgique, au contraire, c'est surtout la production des grès et des carreaux qui a pris ainsi, à titre secondaire, un grand développement. Nous n'avons pas à nous occuper ici de ces deux branches de l'industrie céramique, qui relèvent de la classe 72.

Les procédés de fabrication dès produits réfractaires acides, c'est-à-dire siliceux ou silico-alumineux, n'ont réalisé aucun progrès important depuis 1889. Les formules de broyage et de mélange des matières sont restées les mêmes ; les procédés de moulage n'ont pas été sensiblement modifiés. Dans l'indutrie du zinc, il est vrai, la fabrication mécanique des creusets ou mouffles a pris une importance considérable, mais ce progrès remonte à la création de la presse Dor, c'est-à-dire à 1872. Les avantages de la fabrication mécanique, bien constatés dans cette branche spéciale, n'ont pas provoqué une transformation aussi radicale dans le mode de moulage des cornues à gaz.

Une solution du problème, dans ce cas particulier, a été donnée, il y a près de vingt ans, par la Société française anonyme pour la fabrication mécanique des cornues à gaz, à Ivry-Port (Seine) ; la machine employée par cette société repose sur le principe de l'étirage de la pâte à la filière avec soudure d'un fond rapporté. Il semble que l'imperfection du joint soudé constitue le défaut principal des cornues obtenues par ce procédé ; elle avait donné lieu également à des difficultés dans la fabrication des creusets à zinc au moyen de la première presse Dor, fonctionnant dans des conditions analogues.

Nous devons signaler incidemment la modification apportée par MM. Teissier et Nègre, fabricants de produits réfractaires à Uzès (Gard), a la forme des cornues à gaz. L'adoption d'un profil ondulé leur a permis de conserver aux parois une résistance suffisante tout en réduisant leur épaisseur de 7 à 4 centimètres. Ils ont rendu ainsi la transmission de chaleur plus facile, d'où une économie sensible sur la consommation de coke pour le chauffage et une augmentation de production. La pratique a montré que les cornues de MM. Teissier et Nègre ne s'usaient pas plus vite que les cornues lisses et qu'elles présentaient l'avantage de s'enduire de graphite avec plus de régularité. Elles sont fabriquées à la main ; la qualité de leur pâte paraît très satisfaisante.

MM. Teissier et Nègre ont obtenu une médaille de bronze dans la classe 64.

---

(1) Rapport sur l'Exposition universelle de 1900.

Cuisson des produits réfractaires. — Dans la plupart des usines, la cuisson des produits réfractaires s'effectue encore dans des fours à chauffage intermittent, construits sur un plan circulaire ou rectangulaire et munis d'un nombre variable de chauffes à grille. La consommation de combustible est ordinairement de 20 à 25 % du poids des produits finis.

Le chauffage continu, avec récupération de la chaleur emportée par les gaz brûlés et de celle emmagasinée dans les produits finis, est appliqué depuis longtemps dans la fabrication des briques ordinaires. Il ne peut être appliqué sans modifications à la cuisson des produits réfractaires, car l'introduction directe du combustible pulvérulent dans les chambres de cuisson risquerait de nuire à la qualité des produits en recouvrant leur surface de cendres fusibles.

La gazéification du combustible permet d'éviter cet inconvénients, mais elle exige des dispositions relativement compliquées que les fabricants de produits réfractaires ont beaucoup hésité à adopter. Cependant, parmi ceux qui figuraient à l'Exposition, deux au moins, M. Henroz et la Glenboig Union Fire Clay Co., font usage de fours continus, constitués par le groupement de deux séries parallèles de chambres. Reliées à leurs extrémités par des canaux souterrains, ces deux séries forment ensemble un circuit complet, analogue à celui du four Hoffmann-Licht.

Dans le four Henroz, elles sont accolées l'une à l'autre, séparées seulement par un canal longitudinal qui amène le gaz combustible fourni par les gazogènes. Ces gaz passent du collecteur central dans un des canaux secondaires de distribution, situés sur les reins des voûtes couvrant les chambres de cuisson. Chacun de ces canaux peut être mis en relation avec le collecteur central par la manœuvre d'un registre incliné, en terre réfractaire, démasquant un orifice de communication ; il est muni, d'un seul côté, d'ouvreaux débouchant dans la partie supérieure des chambres.

La communication entre les chambres consécutives est établie par d'autres ouvreaux, placés au niveau du sol ; elle peut être fermée à volonté au moyen d'un registre en tôle épaisse que l'on glisse de l'extérieur dans une rainure correspondant au plan médian de chaque cloison.

Enfin, un autre registre permet de mettre à volonté chaque chambre en communication avec un collecteur de fumées, placé à l'extérieur du massif, immédiatement au-dessous du sol, et aboutissant à une cheminée.

Cet ensemble de dispositions permet de réaliser la récupération, un peu moins complètement, il est vrai, que dans le système Hoffmann-Licht. Avec un four à douze chambres, M. Henroz affirme avoir pu réduire la consommation de combustible à 10 % du poids des produits finis, tout en cuisant à une température très élevée.

M. Henroz a obtenu une médaille d'argent.

Le four Dunnachie, en usage à Glenboig, présente des dispositions notablement plus compliquées. Les chambres sont au nombre de dix ; elles forment deux séries parallèles, séparées par un intervalle de 6 mètres, qui sert à la fois de séchoir et de dépôt pour les produits en cours de chargement et de déchargement.

Le collecteur de gaz combustible se trouve dans l'axe longitudinal de l'appareil, au-dessous du niveau du sol ; des soupapes à siège, en terre réfractaire, commandent les branchements latéraux aboutissant à la partie inférieure des chambres.

Au lieu de se développer par mélange progressif, dans l'intérieur de la chambre en cours de chauffage, comme dans le four Henroz, la combustion s'effectue dans un espace relativement restreint, vers un des angles inférieurs de cette chambre. Le gaz, sortant verticalement par une série d'ouvreaux, rencontre, à peu près à angle droit, l'air qui s'est échauffé par circulation sur les produits déjà cuits et qui est introduit par une autre série d'ouvreaux ménagés à la base de la cloison voisine. Un dispositif spécial permet de diriger au besoin une partie de l'air chaud vers une deuxième rangée d'ouvreaux, ménagée dans la même cloison, un peu au-dessous de la naissance de la voûte. Cette combinaison a pour but de régulariser éventuellement la distribution de la chaleur ; on peut se demander si son emploi est bien justifié par une efficacité réelle.

L'évacuation des gaz brûlés s'effectue par un collecteur souterrain placé à l'extérieur du massif, comme dans le four Henroz.

La consommation de combustible, nécessitée par la cuisson au moyen de l'appareil Dunnachie, n'était pas indiquée en chiffres absolus ; elle varierait, dit-on, entre la moitié et le quart de ce qu'elle était avec les fours à travail discontinu. On peut présumer qu'elle est peu différente de celle réalisée avec l'appareil Henroz.

Outre l'économie réalisée sur le combustible, les fours continus chauffés au gaz ont l'avantage d'exiger moins de personnel, de rendre le travail moins pénible et de donner des produits de meilleure qualité, à cause de la lenteur plus grande du séchage et du refroidissement après cuisson. Leur inconvénient principal est d'exiger un chiffre élevé de production pour donner de bons résultats.

La Glenboig Union Fire Clay Company limited a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

Briques de silice. — La fabrication des briques à teneur très élevée en silice a été créée, vers les premières années de ce siècle, dans la localité de Dina (vallée de Neath) ; tenue assez longtemps secrète, elle s'est répandue peu à peu dans les divers pays de l'Europe lorsque le développement des fours à récupération de chaleur est venu lui fournir un débouché important.

Les principes de cette fabrication sont restés les mêmes depuis l'origine. Le but à atteindre est d'agglomérer les grains de silice par l'intermédiaire d'une pâte relativement peu fusible, assez abondante pour donner à la masse la solidité nécessaire, pas assez pour diminuer sensiblement ses qualités réfractaires. Cette pâte est un silicate très acide, résultant du mélange des éléments siliceux les plus fins, produits par le broyage, avec 1 à 2 % de chaux grasse, ou mieux de chaux hydraulique. Une compression énergique obtenue soit avec une presse à balancier, soit au moyen d'une presse analogue à celles servant à la fabrication des agglomérés de houille, et une cuisson à haute température, sont des conditions nécessaires pour obtenir des produits de bonne qualité. La pâte siliceuse n'ayant

qu'une plasticité très faible, il est difficile de la mouler sous des formes tant soit peu compliquées. On pouvait voir cependant dans l'exposition de M. Henroz des brûleurs à gaz en silice.

La fabrication de la brique de Dinas est parfois un accessoire de celle des briques silico-alumineuses ; c'est le cas des usines installées à Paris et à Ivry (Em. Muller, Janin frères et Guérineau, Ducouroy) ; des usines Escoyez et de la Société d'Andenne, en Belgique, etc. Le plus souvent elle constitue une industrie indépendante. C'est le cas de la maison Allen and C°. Limited, dont le siège est à Londres ; cette maison, qui a créé le type de la brique de Dinas il y a quatre-vingts ans environ, maintient la haute qualité de ses produits.

Le Jury de la classe 64 lui a accordé une médaille d'argent.

En France, la maison Sourdille, à Saint-Sébastien-lez-Nantes, emploie comme matière première des cailloux quartzeux roulés. Avec un personnel de 65 ouvriers, elle fabrique annuellement deux millions et demi de briques, classées en deux qualités différentes qui sont caractérisées par des teneurs de 95 et 97 °/₀ de silice. Les briques de cette dernière catégorie résistent aux températures les plus élevées obtenues dans les fours industriels. M. Sourdille (Philippe) a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

En Belgique, c'est la maison Henroz, de Floreffe, déjà mentionnée précédemment, qui s'est fait une spécialité de la fabrication des briques de silice ; elle a réussi à obtenir des produits très réfractaires, et à fabriquer à l'occasion des pièces de forme relativement compliquée.

Les États-Unis étaient représentés, en ce qui concerne cette spécialité, par la Ligonier Fire Brick Company, à Ligonier (près Pittsburgh). Cette société emploie comme matière première une roche siliceuse intercalée dans la formation houillère ; la qualité de ses produits est très estimée et le chiffre de sa production considérable. Elle a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

Produits réfractaires silico-alumineux. — Malgré le développement pris, au cours du XIXᵉ siècle, par la fabrication des briques de silice, d'une part, des produits basiques, d'autre part, les pâtes silico-alumineuses forment encore l'élément principal de la fabrication des produits réfractaires.

La composition de ces pâtes varie d'ailleurs beaucoup, suivant les conditions auxquelles doivent satisfaire les produits fabriqués.

Pour les briques destinées à subir simplement l'action d'une température élevée, une forte proportion de silice ne présente aucun inconvénient. Elle serait nuisible, au contraire, pour des briques destinées à former l'ouvrage ou le creuset d'un haut fourneau et à subir l'action corrosive des laitiers basiques. De pareilles briques doivent contenir une proportion d'alumine d'au moins 35 °/₀, relevée parfois jusqu'à 45 °/₀ par des addition de bauxite.

On peut fabriquer, grâce à de pareilles additions, des pièces réfractaires spéciales encore plus riches en alumine, mais la plasticité de la pâte diminue alors d'une manière notable. Elle se réduit encore quand on veut employer de la bauxite pure ; le moulage de cette matière sous des formes un peu compliquées est assez difficile. Cependant, la maison Ducouroy, d'Ivry, affirme n'employer aucun mélange d'argile pour la fabrication de brûleurs à gaz en bauxite, ainsi que pour celle d'autres pièces analogues, pour fours à chaux, qui faisaient partie de son exposition.

Le nombre des fabricants de produits réfractaires silico-alumineux figurant à l'Exposition n'était pas assez considérable pour permettre de se rendre un compte bien exact de l'importance de cette industrie et de la diversité de ses produits. Parmi les usines françaises, il n'y avait guère eu à exposer dans la classe 64 que celles de la région parisienne. La maison Teissier et Nègre, d'Uzès, représentait seule la région méridionale ; en dehors de son type spécial de cornues ondulées, elle se bornait à présenter quelques échantillons de briques, d'une bonne fabrication.

Les usines parisiennes se divisaient en deux groupes, l'un adonné surtout à la production des grosses pièces, l'autre spécialisé plutôt dans la fabrication des creusets et des articles de laboratoire.

Le premier groupe se composait des usines Janin frères et Guérineau, 172, avenue de Choisy, à Paris, Em. Muller et Cie, Ducouroy, enfin la Société française anonyme pour la fabrication des cornues à gaz, à Ivry. Ces quatre établissements, qui ont obtenu chacun une médaille d'or dans la classe 64, présentaient une série très variée de produits de toute nature où figuraient, avec des briques réfractaires de formes diverses, de grandes pièces d'une exécution très soignée, notamment des cornues à gaz, sur lesquelles nous n'avons pas à insister ici.

Nous devons signaler dans l'exposition de MM. Janin frères et Guérineau des dalles pour four à pyrites ayant jusqu'à 1.25 m. de portée, des mouffles plats de grandes dimensions, des pièces spéciales en bauxite, etc. ; dans celle de M. Em. Muller et Cie, de grands moufles à cémenter, des cuves à fondre les métaux, des pièces pour voûtes de foyers de locomotives, des briques de silice légère, obtenues avec une terre d'infusoires provenant de Norvège et servant à revêtir soit des coffres-forts, soit des foyers de torpilleurs.

Nous devons rappeler que la maison Em. Muller a été la première, en France, à fabriquer des briques de Dinas ; elle en produit 500 tonnes par an, avec 3 500 tonnes d'autres produits réfractaires. La production de la maison Janin frères et Guérineau atteint annuellement 7 000 tonnes de briques réfractaires, 5 000 tonnes de pièces spéciales, 3 000 tonnes de coulis réfractaire, etc.

Cette usine, ainsi que la précédente, fabrique en même temps des produits céramiques pour décoration architecturale ; c'est une spécialité qui tend à prendre, pour ces établissements, une importance considérable.

La maison Ducouroy s'est, au contraire, attachée spécialement à la fabrication des produits réfractaires, dont elle expose une série de types très divers, tels que cornues à gaz du type Guéguen, grands moufles, pots de cristallerie, pièces spéciales en bauxite, briques en bauxite pour revêtement de cubilots, briques en magnésie, faites avec de la giobertite d'Eubée sans addition, etc.

La Société française anonyme pour la fabrication mécanique des cornues à gaz, à Ivry-Port (Seine), expose, outre les cornues qui constituent sa spécialité essentielle, des creusets en graphique de dimensions variées et d'une fabrication soignée. Elle a obtenu une médaille d'or.

L'industrie des creusets en terre réfractaire pour la fusion des métaux était représentée spécialement par M. Desmarquest-Leblond (Alfred), de Saint-Samson (Oise), M. David (Auguste), à Paris, 6, rue Montlouis, et Mme Ve Goyard, à Paris, 42, rue Alexandre-Dumas. Les produits de ces diverses maisons sont fabriqués avec des terres provenant soit de la région de Forges, soit du Staffordshire ou même d'Allemagne ; la maison David indique, en effet, qu'elle emploie de terres de Gross-Almerode (Hesse). Ils sont moulés généralement à la main ; cependant la maison David les comprime mécaniquement après séchage. Les maisons David et Ve Goyard joignent à la fabrication des creusets celle des fourneaux à moufle et autres appareils analogues pour laboratoires.

Cette branche de l'industrie parisienne soutient bien son ancienne réputation ; elle exporte une quantitée importante de produits.

Le Jury de la classe 64 a décerné des médailles d'argent à M. Desmarquest Leblond et à Mme Ve Goyard, une médaille de bronze à M. David (Auguste).

Parmi les grandes usines sidérurgiques françaises qui ont fourni quelques détails intéressants sur leur fabrication de produits réfractaires, il convient de citer celle d'Isbergues (Pas-de-Calais).

Son atelier se compose de 2 broyeurs à meules, 4 malaxeurs horizontaux, 1 malaxeur vertical, 1 presse hydraulique pour la fabrication des tuyères de convertisseur, produisant 20 tuyères à l'heure avec une équipe de 3 hommes dont 1 machiniste ; 2 tables avec 11 formes à pédales pour la fabrication des briques, 4 étuves pour le séchage des fonds et des tuyères ; 4 autres pour celui des briques, outre les séchoirs spéciaux ; 4 fours à 2 foyers, cuisant 38 tonnes par charge, en 36 heures.

La production est de 600 tonnes par mois, en moyenne ; elle se décompose ainsi :

1° Briques siliceuses, faites de poudingue aggloméré avec un peu de chaux, pour pieds-droits et voûtes de fours Siemens-Martin et pour autel de fours à réchauffer ;

2° Briques réfractaires ordinaires, composées d'un mélange de terres d'Hauterages et de déchets ; l'usine les emploie pour la construction des fours à réchauffer, fours à coke, appareils Whitwell, empilages Siemens, foyers de chaudières, etc. ;

3° Briques silico-alumineuses, obtenues avec des mélanges de silex et de terre réfractaire, destinés aux revêtements de convertisseurs, de poches à acier, de cubilots, etc. ;

4° Produits alumineux, tels que tuyères, bouchons de coulée, briques pour coulée en source, etc., obtenus avec un mélange de terre de Vighen et de débris réfractaires ;

5° Briques de chrome et de magnésie, employées dans la construction et les réparations des fours Siemens-Martin.

La Belgique était représentée par la Société anonyme des terres et produits réfractaires d'Andenne, à Andenne, la maison Escoyez, à Tertre-lez-Mons, et la maison Henroz (Camille), à Floreffe.

Cette dernière ne se limite pas à la fabrication des briques de silice, pour laquelle nous avons eu à la mentionner. Elle avait exposé divers types de produits silico-alumineux, notamment des blocs de flottaison d'un four à bassin, de composition très alumineuse, des buses pour trous de coulée de poches à acier, etc. Ces divers produits étaient de fabrication soignée et très bien cuits.

La maison Escoyez présentait une exposition importante et variée : elle y avait fait figurer, par exemple, tous les éléments entrant dans la construction d'un four de verrerie à bassin, depuis les briques alumineuses de flottaison jusqu'aux briques de silice pour la voûte, y compris les pièces pour brûleurs, les flotteurs, etc.

Elle montrait des types de cornues à gaz, de cornues pour la distillation du phosphore, de cassettes pour la cuisson de la porcelaine, des dalles pour foyers Michel Perret, des pièces spéciales pour fours à coke, etc. La production de carreaux cérémiques et même de pièces artistiques est une branche importante de la fabrication de cette usine, qui occupe 700 ouvriers.

Le Jury de la classe 64 a décerné une médaille d'or à Escoyez (Louis).

La Société d'Andenne est la plus ancienne des grandes fabriques de produits réfractaires de la Belgique ; elle soutient la vieille réputation de ses produits. Au point de vue métallurgique, elle exposait des briques spéciales, pour ouvrages de hauts fourneaux, qui ont pu soutenir avantageusement la concurrence des produits anglais similaires. Une section complète d'un four à coke Semet-Solvay présentait également un réel intérêt. Ses cornues à gaz et ses moufles d'émaillerie, de types divers, avaient tous les caractères d'une excellente fabrication. Son exposition était complétée par un certain nombre de spécimens de ses grès cérames, dépendant de la classe 72. La Société anonyme des terres et produits réfractaires d'Andenne a obtenu une médaille d'or dans la classe 64.

L'industrie des produits réfractaires, si développée dans la Grande-Bretagne, était très incomplètement représentée. On ne pouvait pas se faire une idée sérieuse de l'importance d'établissements tels que ceux que Cory brothers and Co., de Cardiff, ou de Pease and Partners, de Darlington, par les quelques briques exposées. Nous devons seulement signaler dans la première de ces expositions des échantillons de briques dites de porcelaine qui semblaient composées de quartz en grains de 2 à 3 millimètres aggloméré avec du kaolin.

L'exposition de la Glenboig Union fire clay Company limited, dont les usines se trouvent à Glenboig, Cumbernauld et Gartcosh, près Cootbridge (Ecosse), présentait plus d'intérêt. Cette importante Société fabrique non seulement des produits réfractaires, mais aussi des tuyaux et objets divers en grès, des carrelages, des pièces céramiques architecturales, etc. En fait de produits réfractaires silico-alumineux, elle peut livrer les produits les plus divers, depuis la brique de modèles courants jusqu'à la cornue à gaz ; la pâte qu'elle emploie est relativement riche en alumine puisqu'elle tient de 30 à 35 % de cette base. Elle produit également des briques à teneur élevée en silice, mais à ciment alumineux, qui peuvent remplacer dans une certaine mesure les briques de Dinas.

Les analyses suivantes indiquent la composition (après cuisson) des argiles réfractaires servant de base à la fabrication de la Société de Glenboig et celle de divers produits de cette Société :

Désignation	Terre réfractaire		Briques		
	de la mine Glenboig Star	de Gartcosh	Alumineuses	de composition moyenne	Siliceuses dites Gannister Brick
Silice	65,41	61,90	62,50	74,10	87,06
Acide titanique	1,33	2,09	Non dosé	0,20	Traces
Alumine	30,55	32,34	34,00	22,32	11,24
Peroxyde de fer	1,70	3,02	2,70	2,28	0,69
Chaux	0,69	0,37		0,48	Traces
Magnésie	0,64	0,20		0,34	Traces
Potasse	0,55	0,06	0,80	0,38	0,61
Soude	Traces	0,30			0,33
Totaux	100,87	100,28	100,00	100,10	99,93

Les procédés de fabrication de Glenboig sont assez différents de ceux usités sur le continent. Cela tient à la nature spéciale de la matière première employée, qui est en réalité une sorte de schiste houiller, appartenant au niveau du Millstone Grit, et non pas une argile franchement plastique, comme les argiles tertiaires qui alimentent la plupart des fabrications de produits réfractaires dans l'ouest du continent européen.

La couche de schiste houiller qualifié de « fire clay » a une épaisseur de 2 à 3 mètres ; elle est exploitée souterrainement, par piliers tournés. Une fois extraite, la matière est soumise à une désagrégation lente, sous l'action des agents atmosphériques, du moins lorsqu'elle est destinée à la fabrication de produits de qualité supérieure : cette opération permet le triage des nodules de pyrite ou de carbonate de fer, tout en facilitant le broyage.

La plus grande partie de la matière première est soumise directement à cette dernière opération, qui s'effectue au moyen de meules roulantes, elle est ensuite criblée. Les grains servent à la fabrication de la brique, les parties fines, à celle du mortier réfractaire. On n'introduit dans la pâte un élément dégraissant, argile cuite ou débris de produits réfractaires, que dans le cas de la fabrication de pièces de forme compliquée, pour lesquelles un fort retrait de cuisson serait une cause importante d'avaries et de rebuts. On estime au douzième des dimensions initiales le retrait subi par les briques fabriquées par cette méthode ; l'élévation de ce chiffre explique la difficulté qu'on éprouve à obtenir des pièces de forme bien régulière et conformes à un type donné.

Le malaxage se fait sur la piste d'une meule roulante ; la pâte est comprimée à la main, dans des moules en bronze pour les types courants, dans des moules en bois pour les modèles spéciaux. Le séchage est conduit rapidement, souvent en 24 heures seulement quand il s'agit de briques ; la cuisson s'effectue dans un four continu, chauffé au gaz, qui a été décrit plus haut. Nous rappellerons que la Société de Glenboig a obtenu une médaille d'or.

La fabrication des produits réfractaires aux Etats-Unis n'était pas représentée à l'Exposition beaucoup plus complètement que celle de la Grande-Bretagne. La Valentine (M. D.) and Son Company, à Woodbrige (New-Jersey), avait présenté une exposition insignifiante, ne donnant qu'une idée fort imparfaite de l'importance de cette société, qui approvisionne de briques pour hauts fourneaux, pour cubilots et pour fours à réverbère de toute nature la plupart des usines de l'Est des Etats-Unis.

La matière première employée est une argile crétacique, très plastique, relativement alumineuse et donnant des produits très réfractaires.

La Denver Fire Clay Company, à Denver (Colorado), produit une quantité importante de briques réfractaires, pour l'alimentation des usines de la région occidentale des Etats-Unis. Mais sa véritable spécialité est la fabrication de creusets de forme très régulière, à parois relativement minces et cependant résistantes. Leur qualité est tellement appréciée aux Etats-Unis que la Denver Fire Clay Company en expédie beaucoup jusqu'à New-York, malgré la distance considérable qui sépare Denver de la côte atlantique.

La pâte dont elle se sert est notablement plus siliceuse que celle employée par les usines analogues de l'Est des Etats-Unis.

Produits réfractaires à base de graphite. — Les seuls produits réfractaires neutres qui fussent représentés à l'Exposition étaient ceux à base de graphite. On ne peut guère tenir compte en effet de l'unique brique en fer chromé présentée par la maison Em. Muller et Cie.

En France, la seule fabrication pour laquelle on emploie couramment la pâte graphitique est celle des creusets destinés à la fusion du cuivre, du laiton et des métaux précieux.

Elle constitue une branche accessoire de l'industrie de la maison Em. Muller et Cie et de la Société française anonyme pour la fabrication mécanique des cornues à gaz, à Ivry, qui exposaient l'une et l'autre des produits d'excellente qualité.

La fabrication similaire anglaise, si importante comme chiffres d'affaires, n'était pas représentée.

Dans la section allemande figuraient les creusets de M. Otto Roosen, de Hambourg, fabriqués exclusivement avec du graphite de Ceylan. Cette substance entrerait, paraît-il, pour 55 à 60 % dans la composition de la pâte, le reste étant formé d'une terre réfractaire de première qualité, de provenance allemande. Par l'emploi de ces matières choisies et l'application d'un procédé mécanique de moulage, M. Roosen obtient des creusets qui peuvent faire de quarante à soixante coulées de bronze ou de laiton, de six à dix d'acier. La fusion de ce dernier métal fournit, en Allemagne, un débouché im-

portant à la fabrication des creusets de graphite, à l'inverse de ce qui se passe en France, où les fondeurs d'acier préfèrent se servir de creusets blancs.

M. Otto Roosen a obtenu une médaille d'argent dans la classe 64.

La fabrication des produits graphitiques est représentée au Canada par la Walker Mining Company, à Buckingham, qui exploite elle-même le graphite qu'elle consomme ; ce graphite a une structure écailleuse, analogue à celle du graphite de Ceylan. Une médaille d'argent a été attribuée à cette Société.

Aux Etats-Unis, la même industrie est représentée par la Seidel Crucible Company, qui emploie à la fois du graphite indigène et du graphite de Ceylan. Cette importante Société fabrique non seulement des creusets de graphite pour les fonderies de cuivre et d'acier, mais encore des trous de coulée et des tampons, pour poches à acier ; l'emploi de la pâte graphitique pour ce dernier usage est courant aux Etats-Unis, à l'inverse de ce qui se passe en Europe.

La Seidel Crucible Company a obtenu une mention honorable.

Nous devons enfin citer les produits de la Société de fabrication de creusets à Osaka (Japon), remarquables par leurs dimensions au moins, car un des spécimens exposés ne mesurait pas moins de 0,60 m. de hauteur et de 0,50 m. de diamètre intérieur, avec 0,04 m. d'épaisseur.

Cette Société a obtenu une médaille de bronze.

Produits réfractaires basiques. — Le développement des variantes diverses de la déphosphoration a créé l'industrie des produits réfractaires basiques. Ces produits sont les uns à base dolomitique, les autres à base magnésienne, mais les principes généraux de leur fabrication sont les mêmes. La dolomie ou le carbonate de magnésie sont calcinés à une température extrêmement élevée, de manière à épuiser aussi complètement que possible leur faculté de contraction. Ce frittage ne peut être réalisé convenablement que si la matière contient quelques centièmes d'impuretés, soit un peu de silice, soit plutôt de l'alumine et de l'oxyde de fer. La matière frittée est broyée, agglomérée au moyen d'une matière plastique convenablement choisie, moulée sous sa forme définitive et enfin cuite à une température convenable. Pour la dolomie frittée, on ne saurait employer comme agglomérant une pâte délayée dans de l'eau : le contact de ce liquide provoquerait son délitement. On a donc recours ordinairement à l'emploi du goudron bien déshydraté ; la cuisson du produit moulé se réduit à un étuvage poussé jusqu'à une température de 800 à 900 degrés. A cette température, la distillation des matières volatiles du goudron est à peu près complète et le coke qui en constitue le résidu est assez solide pour agglomérer convenablement les grains dolomitiques.

Pour la magnésie, on emploie parfois le goudron comme agglomérant, dans les mêmes conditions que pour la dolomie. D'autres fois, on se sert d'une pâte formée de magnésie faiblement calcinée, broyée avec de l'eau : cette formule, inapplicable avec la dolomie, peut être adoptée pour l'agglomération de la magnésie qui, une fois bien frittée, ne présente que fort peu de tendance à s'hydrater.

La magnésie présente, par rapport à la dolomie, des avantages incontestables. Elle donne beaucoup plus facilement des briques bien régulières ; elle permet même de fabriquer des pièces de forme relativement compliquée. Les divers produits magnésiens sont très solides ; ils se conservent indéfiniment à l'air, alors que la dolomie frittée et les produits ou revêtements auxquels elle sert de base se délitent après une courte période, quinze jours à trois semaines au maximum, par la seule action de l'humidité atmosphérique. Enfin ils présentent l'avantage considérable de pouvoir être mis en contact, à haute température, avec des revêtements siliceux sans que la fusion se produise.

Leur seul défaut est leur prix de revient beaucoup plus élevé que celui des revêtements dolomitiques. Cet inconvénient est particulièrement accentué dans l'ouest de l'Europe, où il n'existe aucun gisement de giobertite assez important pour alimenter une grande fabrication de produits magnésiens.

La grande altérabilité des produits réfractaires à base de dolomie a eu pour conséquence de concentrer l'élaboration de ces produits dans les usines mêmes qui les consomment. Il n'existe pas d'usines spéciales ayant leur fabrication pour objet ; c'est tout au plus si le frittage de la dolomie s'effectue parfois sur le lieu de son exploitation. Encore cette combinaison nécessite-t-elle beaucoup de rapidité et de régularité dans les transports, si l'on veut éviter un déchet considérable en cours de route.

L'organisation de la fabrication des produits dolomitiques, comme simple annexe des grandes aciéries de déphosphoration, explique pourquoi on ne rencontrait à l'Exposition aucune indication sur cette fabrication, fort importante cependant. Il en est autrement de celle des produits magnésiens ; ceux-ci n'ont été à l'origine qu'un accessoire de l'industrie des produits silico-alumineux, mais leur production tend à se concentrer dans des établissements spéciaux, installés à proximité des centres de production de la matière première. On peut citer, comme rentrant dans cette catégorie. deux usines importantes représentées l'une et l'autre à l'Exposition, la Veitscher Magnesitwerke Actien Gesellschaft, à Veitsch (Styrie) et l'usine Paul Mansfeld à Budapest. L'une était inscrite dans la classe 63, l'autre dans la classe 64, où elle a obtenu une médaille d'argent.

La première exploite un gisement de giobertite fort important à Veitsch (Styrie) ; son usine est située à 2 kilomètres environ de distance de son exploitation minière, dans la vallée de la Murz. Elle renferme 18 fours de calcination, pouvant produire annuellement 65 000 tonnes de magnésie frittée, des appareils de broyage et de moulage actionnés par une force motrice de 300 chevaux et 76 fourneaux de cuisson pouvant donner annuellement 15 000 tonnes de produits finis. Le personnel de l'usine est de 750 ouvriers : la vente totale de produits de toute nature a atteint 46 000 tonnes en 1899.

Les établissements Paul Mansfeld, à Budapest et à Jolsva (comitat de Gömör), tirent leur matière première du Nord de la Hongrie. Leur importance est considérable, car leur production annuelle est de 10 000 tonnes de produits fabriqués, plus 20 000 tonnes de magnésie frittée vendue à l'état brut. Leur prix de vente est relativement peu élevé ; il s'est abaissé dans certains cas jusqu'à 48 kronen, soit 50 francs environ, par tonne de briques.

En France, il n'existe aucun établissement d'importance comparable à celle des deux précédents. Les usines Janin frères et Guérineau, Em. Muller et Cie, Ducouroy, fabriquent chacune, annuellement,

quelques centaines de tonnes de produits magnésiens ; elles font venir d'Eubée leur matière première, plus pure sans doute que les giobertites de Styrie ou de Hongrie, mais d'une agglomération plus difficile.

Dans les grandes usines, telles que celles de Styrie et de Hongrie, la méthode employée pour la fabrication des briques de magnésie est la suivante. Le carbonate de magnésie naturel est calciné dans des fours coulants, chauffés par introduction, vers leur zone moyenne, de gaz combustibles provenant de gazogènes à houille ; la combustion de ces gaz est rendue plus complète par une insufflation d'air. La température obtenue doit atteindre le blanc intense, de manière à provoquer un frittage aussi complet que possible.

Pour reconnaître si ce résultat a été obtenu, on casse les morceaux que l'on tire par le bas du four. La surface de ces morceaux, qui a subi un chauffage énergique, est colorée en brun ou en violet foncé ; le centre conserve parfois une couleur d'un jaune ocreux qui indique une calcination insuffisante.

Les parties bien cuites sont broyées soit dans des broyeurs à boulets, soit sous des meules roulantes, à bandage d'acier très dur. La première catégorie d'appareils donne des résultats moins satisfaisants que la seconde, à cause de la détérioration très rapide de ses éléments et de sa tendance à broyer trop fin. Les grains de la matière broyée doivent avoir, autant que possible, de 2 à 3 millimètres de diamètre.

Pour agglomérer la magnésie frittée, on emploie parfois le goudron bien privé d'eau, dans la proportion de 8 % du poids de la magnésie. On fait le mélange sous des meules verticales, puis on comprime la pâte dans des meules de fonte soit à la main, soit mécaniquement. Cette méthode de fabrication, identique à celle employée pour les briques de dolomie, donne lieu à un retrait important au moment de la cuisson, qui se fait dans les moules en fonte.

Le plus souvent on préfère employer comme élément plastique une pâte de magnésie dite caustique, c'est-à-dire cuite à une température de 800 à 900 degrés seulement. On emploie à cet usage les incuits de la calcination ; on les broie très finement et on les mélange avec de l'eau ; il se produit un échauffement appréciable, dû à l'hydratation de la magnésie. Le mélange a été fait sur la piste d'une meule roulante, jusqu'à consistance un peu laiteuse; on y ajoute peu à peu, en faisant toujours tourner la meule, de la magnésie frittée et broyée, jusqu'à obtention d'une pâte très épaisse. On moule celle-ci soit à la main, soit à la presse ; on laisse sécher pendant une huitaine de jours sous des hangars bien ventilés ; enfin on cuit dans un four continu, chauffé au gaz de gazogène. La cuisson dure une vingtaine d'heures par chambre : elle se fait au blanc le plus intense et donne lieu à un retrait de 4 % environ sur les dimensions initiales.

D'après M. Mansfeld, on obtiendrait des produits de qualité supérieure en utilisant comme matière première les déchets de la cuisson et de la manipulation des briques et en les agglomérant à nouveau, parfois après addition d'une certaine quantité de fer chromé. On obtiendrait ainsi des briques qui ne subiraient au feu aucun retrait appréciable.

Pour la confection des revêtements en pisé de magnésie, on emploie comme agglomérant tantôt le goudron, tantôt un mortier très clair à base de terre réfractaire, tantôt enfin une certaine proportion de scories basiques provenant de l'opération même qui doit être exécutée dans le four.

La première formule ne donne lieu à aucune observation spéciale. D'après les indications données par la Société de Veitsch, la deuxième comporterait l'emploi d'une bouillie formée d'une partie de terre de pipe et de neuf parties d'eau que l'on ajouterait à de la magnésie frittée et broyée, dans la proportion d'un neuvième du poids de celle-ci.

Les analyses suivantes donnent une idée de la composition des produits magnésiens :

Désignation	Veitsch			Paul Mansfeld		
	I	II	III	IV	V	VI
Magnésie	88,22	85,31	83,00	90,42	90,95	91,52
Chaux	0,87	Traces	3,90	1,50	1,70	2,10
Alumine	0,86	9,55 (alumine et sesquioxyde de fer)	1,30	2,38	Non dosée	Non dosée
Sesquioxyde de fer	7,07		7,60	5,02	6,50	6,05
Protoxyde de manganèse	0,59	0,47	—	—	—	—
Silice	2,35	Non dosée	3,45	0,17	0,50	0,35
Acide carbonique	—	—	—	0,46	—	—
Acide phosphorique	—	—	0,08	—	—	—
Perte au feu	—	—	0,20	0,05	—	—
Totaux	99,96	94,83	99,45	100,00	99,65	100,02

I. Magnésie calcinée de Veitsch (analyse faite à l'Académie royale des mines de Freiberg — d'après la Société de Veitsch). — II. Briques de magnésie de l'usine de Veitsch (analyse de Sir Ed. Riley — d'après la Société de Veitsch). — III. Briques de magnésie de l'usine de Veitsch (analyse de The Stowe Fuller Company, à Cleveland, Ohio, U. S. — d'après M. Paul Mansfeld). — IV. Magnésie calcinée de l'usine Mansfeld (analyse de M. Lukacs, chimiste à l'Université de Budapest — d'après M. Paul Mansfeld). — V. Magnésie calcinée de l'usine Mansfeld (analyse du laboratoire du ministère hongrois de l'agriculture — d'après M. Paul Mansfeld). — VI. Brique de magnésie de l'usine Mansfeld (analyse de The Stowe Fuller Company, à Cleveland, Ohio, U. S. — d'après M. Paul Mansfeld).

On arrive maintenant à fabriquer, en pâte magnésienne, des pièces de tous modèles.

D'après l'expérience acquise par diverses aciéries, les tuyères en magnésie peuvent donner d'excellents résultats et prolonger de beaucoup la durée des fonds de convertisseurs basiques.

Certaines grandes usines sidérurgiques fabriquent des produits réfractaires à base de magnésie. On peut citer notamment celle du Creusot qui est arrivée à obtenir, dans son usine de Perreuil, des tuyères en magnésie d'une dureté et d'une résistance très remarquables.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 septembre. — Sur la morphographie comparée de la cellule cartilagineuse. Note de M. Joannès Chatin.

En réalité la cellule cartilagineuse est susceptible de revêtir différents aspects et ceux-ci s'unissent les uns aux autres par des formes intercalaires. L'histologie comparée et l'histologie pathologique fournissent à ce sujet des faits également démonstratifs, qui portent en eux leur enseignement : l'élément cartilagineux possède un polymorphisme des plus remarquables, et qui ne le cède en rien à celui que l'on connaît depuis longtemps à l'élément conjonctif. Il peut-être sphéroïdal, cylindrique, claviforme, ovoïde, anguleux, multilobé, rameux, étoilé, etc. Tous ces états se rattachent étroitement les uns aux autres, par de nombreuses formes intermédiaires. Dans les tissus très malléables, à large plasticité, ces diverses formes se mêlent et se rapprochent, affirmant leur intense fraternité, témoignant de l'intérêt que présente l'étude morphographique de la cellule cartilagineuse.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts communique à l'Académie le texte d'une loi votée le 19 août 1903, par le Parlement de la Nouvelle-Zélande, qui a pour objet d'amender les prescriptions antérieures relatives aux poids et mesures et qui autorise le Gouverneur à introduire exclusivement, à partir du 1er janvier 1906, le système métrique.

— M. le Président signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : quatre volumes des publications de l'Observatoire royal de Greenwich et de l'Observatoire du Cap de Bonne-Espérance. Le Président du comité constitué pour honorer la mémoire de Faustino Malaguti invite l'Académie, à se faire représenter, à une inauguration, qui aura lieu le 25 septembre, à Pragatto (province de Bologne).

— De l'influence de la Greffe sur la composition du raisin. Note de M. Curtel.

Des différences appréciables s'observent dans la composition chimique et physique des fruits de vigne greffée et non greffée qui ont été examinés. Les fruits de vigne greffée, plus gros, ont des grains plus volumineux, à peau moins épaisse, moins différenciée, à pépins moins nombreux, mais plus gros, à pulpe plus abondante. Le jus plus abondant est d'ordinaire à la fois plus acide et plus sucré, moins riche en principes fixes, en phosphates notamment plus chargé de matières azotées, moins tannique et moins coloré, d'une couleur moins stable. Ces différences varient avec le cépage et le porte-greffe. Elles ont paru surtout appréciable chez le Pinot greffé sur *Riparia* Deux faits surtout sont à signaler : la plus grande altérabilité de la couleur et l'excès d'œnoxybase sur le Pinot greffé ; la plus grande abandance de matières azotées dans le moût. Ces deux faits expliquent peut-être le vieillissement plus rapide de ces vins de vigne greffée et leur plus grande sensibilité aux ferments pathogènes. La pasteurisation en primeur de ces vins ; ou encore mieux des moûts, l'emploi des levûres, la vinification à l'abri de l'air conviennent donc tout spécialement à ces vins; il y aurait lieu aussi de tenir compte dans le choix des porte-greffe du minimum de modifications qu'il apporte au fruit.

— Luxation traumatique simple de l'atlas sur l'axis sur un squelette trouvé en place dans un mégalithe de Vendée. Note de M. Marcel Baudouin.

En août 1904, en fouillant avec M. Lacoulpurière, le mégalithe du Terrier de Savatole. au Bernard (Vendée) considéré jusqu'ici comme une simple pierre posée, et constituant, en réalité, des ruines d'*allée couverte*, l'auteur a trouvé en place, sous l'un des piliers de cette allée, un squelette entier, très bien conservé, surtout au niveau de la colonne vertébrale. La partie cervicale de cette région du squelette fut immédiatement silicatée avant que les ouvriers y touchent, et cela sans enlever la terre entourant les ossements. Deux faits furent observés. Toutes les vertèbres des régions cervicale, dorsale et lombaires étaient intactes, complètes et exactement à leur place, le sujet étant étendu sur le dos, sauf une seule : l'Atlas. En second lieu, l'atlas était luxé sur l'axis ; cela de telle façon que les surfaces articulaires inférieures de ces vertèbres, normalement placées partout ailleurs sans exception ne se correspondaient plus, celle de gauche de l'Atlas ayant passé en avant et à droite de celle de gauche de l'axis. Il y a eu, en réalité, luxation latérale, par rotation, en avant et à droite de l'atlas, de telle sorte que l'apophyse odontoïde, touche jusqu'à l'arc postérieur de la première vertèbre cervicale. Il n'y a, d'ailleurs, aucune fracture de l'apophyse odontoïde. Il est probable que le sujet, porteur de cette luxation traumatique, n'est pas celui qui fut enseveli sous le mégalithe, car le squelette de ce dernier, a été découvert plus loin, près du centre du mégalithe. Tout porte à croire qu'il s'agit d'un homme qui fut écrasé par l'éboulement de l'allée couverte à une époque ultérieure, peut-être gauloise. Le bloc de grès qui le recouvrait a dû tomber à gauche sur le crâne, trouvé brisé, et désarticulé vers la droite des deux premières vertèbres cervicales. La mort a été sans doute instantanée comme cela se passe d'ordinaire de nos jours.

— Observations relatives à la note précédente par M. Lannelongue.

M. Lannelongue fait quelques réserves sur la cause attribuée à cette luxation par M. Baudouin. Pour lui cet accident peut être aussi bien dû à un déplacement de l'axis dû à la destruction des ligaments intervertébraux ; ce pourrait être une luxation *post-mortem*. Il rappelle qu'il a eu à s'occuper de trois cas de luxation de ce genre qui ont été suivis de guérison.

Séance du 19 septembre. — Sur la production du sucre dans le rein chez le chien phloridziné. Note de MM. Lépine et Boulud.

Bien que le sang des veines rénales chez le chien phloridziné puisse gagner sur celui de l'artère une quantité fort notable de sucre (0,76 — 0,64 = 0,12), il s'y est formé, *in vitro*, une quantité de sucre

(0,86 — 0,74 = 0,10) bien plus considérable que dans le sang carotidien (0,66 — 0,64 = 0,02). En conséquence, il faut admettre que, pendant la traversée du rein, ou bien qu'il s'est formé du sucre virtuel, ou bien (ce qui paraît plus probable) que le sucre secondaire obtenu, *in vitro*, dans le sang carotidien ne donnait pas la mesure exacte du sucre virtuel qui y était contenu. Il est, en effet, très admissible que le sucre virtuel du sang, produise *in vitro*, moins facilement de sucre secondaire *avant* qu'*après* son passage à travers le rein.

— M. José Camas Sola annonce à l'Académie que l'Académie royale des Sciences et des Arts de Barcelone vient d'inaugurer un observatoire astronomique et météorologique, dit observatoire Fabra, dont il est directeur.

— Sur la profondeur de champ et de foyer des objectifs photographiques, Note de M. Thovert.

— Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline, par M. G. Bertrand.

La formule brute de la substance active des capsules surrénales, désignée sous les noms d'adrénaline, de suprarénine et d'épinéphrine, n'est pas encore établie avec certitude. Sans tenir compte des résultats obtenus à l'origine, avec des produits amorphes par von Fürth et par Abel, on est en présence aujourd'hui de trois formules principales, celle de Takamine $C^{10}H^{15}AzO^3$, celle d'Aldrich, $C^9H^{13}AzO^3$ et celle d'Abel $C^{10}H^{13}AzO^3$, 1/2 H^2O, Ces trois formules correspondent aux compositions centésimales suivantes :

	Takamine	Aldrich	Abel
Carbone	60,91	59,01	58,82
Hydrogène	7,66	7,00	6,86
Azote	7,10	7,64	6,86

Elles s'accordent assez mal, le plus souvent, avec les données numériques expérimentales qui ont été publiées. Ces divergences proviennent non seulement des méthodes analytiques, mais aussi des défauts de préparation. Il était donc nécessaire de reprendre l'étude systématique de l'adrénaline.

Le produit obtenu a été soumis avant l'analyse à deux séries de précipitations fractionnées en petites proportions correspondant chacune à environ un cinquantième ou un soixantième de la masse initiale. C'est seulement en comparant les analyses des diverses portions qu'il a été possible de s'assurer de la pureté du produit examiné et de conclure du même coup, avec certitude, à la formule brute de l'adrénaline.

Pour obtenir ce composé, on a opéré de la façon suivante. Les glandes dont on s'est servi sont celles du cheval. On les enlève aussitôt après l'abatage, on les débarrasse de la graisse qui peut y adhérer, puis on les passe rapidement au hâche viande. On introduit alors 600 grammes de la bouillie obtenue dans un flacon de 2 litres à large ouverture ; on y ajoute 5 grammes d'acide oxalique en poudre fine, puis peu à peu et en agitant, assez d'alcool à 95° pour remplir le flacon, on bouche bien, et après deux jours de macération, on sépare le liquide à la presse. Le liquide est filtré et concentré dans le vide, pour chasser tout l'alcool, il se sépare une grande quantité de lécithine. On ajoute de l'éther de pétrole, on agite doucement, puis on laisse reposer. La couche inférieure est décantée, précipitée exactement par l'acétate neutre de plomb et centrifugée. On obtient ainsi une solution faiblement colorée en jaune, que l'on concentre dans le vide et que l'on additionne d'un petit excès d'ammoniaque : l'adrénaline se précipite aussitôt à l'état cristallisé. On la recueille à la trompe, on lave à l'eau distillée, puis, afin de la purifier, on la redissout dans l'acide sulfurique à 10 $^0/_0$. On ajoute à la solution au volume d'alcool et, après quelques instants, on sépare un peu de sulfate de plomb et de matières organiques insolubles. L'adrénaline est à nouveau précipitée par l'ammoniaque, lavée à l'eau, à l'alcool et desséchée dans le vide.

Les rendements diffèrent à peine de ceux qui ont été fournis, à l'aide d'autres méthodes, par les glandes surrénales de bœuf : 118 kilogrammes d'organes frais, provenant de 4 000 chevaux, ont donné 125 grammes d'adrénaline cristallisée aussi pure que possible.

L'analyse du produit a porté sur des portions provenant de sept précipitations fractionnées primitives qui ont été ensuite précipitées de la même façon chacune. Les résultats trouvés ont été les suivants :

Carbone	Hydrogène	Azote
58,53	7,27	7,74
58,78	7,15	7,66
55,83	7,19	7,68
58,72	7,30	7,69

Ces résultats concordants montrent, d'abord, que l'adrénaline extraite des glandes surrénales de cheval est une substance unique et non pas un mélange, ensuite que la formule proposée par Aldrich pour en représenter la composition chimique reste seule admissible. Le poids moléculaire de l'adrénaline en solution acétique (174,3 au lieu de 183) correspond bien d'ailleurs à la formule $C^9H^{13}AzO^3$.

— Nomenclature des rosanilines. Note de M. Jules Schmdilin.

Pour les rosanilines, il manquait jusqu'à présent une nomenclature précise et M. Bœyer, après avoir trouvé les vraies bases colorées, vient de créer une nomenclature scientifique choisissant comme point de départ le terme fuchsonimine pour la base anhydre de l'amino-triphénylcarbinol. Ce système arrive pour les vraies matières colorantes, telles que le chlorhydrate de rosaniline, à un terme un peu trop compliqué. Pour remédier à cet état de chose, l'auteur propose de prendre comme base de la nomenclature, par exemple, la pararosaniline. Il supprime la syllabe para, qui aujourd'hui, a perdu sa signification et il appelle cette base simplement rosaniline. Par suite son premier homologue, appelé autrefois rosaniline, devient rosamonotoluidine et les bases fuchsines en C^{21} et C^{22} (neufuchsine) s'appelleront rosaditoluidine et rosatritoluidine. De même on appellera les leucobases correspondantes, leuconiline : leucomono — leucodi — et leucotritoluidine. Sous le nom de chlorhydrate de rosaniline, on a

toujours compris la fuchsine, le sel coloré ; dans la nouvelle nomenclature on conserve le nom de rosanilines aux vraies bases colorées et anhydres.

Quant aux carbinolbases hydrates que l'on appelait à tort les bases de rosanilines, on les désignera comme autrefois sous le nom de rosaniline carbinols.

Voici le tableau comparé des différentes nomenclatures.

Carbinolbases	Vraies bases colorées et anhydres renfermant le groupe imidé	
Noms anciens	Noms donnés par Bœyer	Nomenclature modifiée
Pararosaniline	Diaminofuchsonimine	Rosaniline
Rosaniline	Diaminométhylfuchsonimine	Rosamonatoluidine
Fuschine C_{21}	Diaminodiméthylfuchsonimine	Rosadétoluidine
Neufuchsine	Diaminotriméthylfuchsonimine	Rosatritoluidine
Bleu d'aniline	Diphénylaminofuchsonphénylimine	Triphénylrosaniline
Violet cristallisé	Héxaphényldiaminofuchsonimine	Héxaphénylrosaniline

— Tétraoxycyclohexane-rosanilines, nouvelle catégorie de dérivés organiques, par M. Jules Schmidlin.

Les sels de rosaniline sont capables de fixer : soit quatre molécules de gaz chlorhydrique soit quatre molécules d'ammoniaque, en se transformant en dérivés incolores de l'hexahydrobenzine qui ont été dénommés tétrachlor- et tétraminocyclohexane rosanilines. A ces deux catégories, vient s'en ajouter une nouvelle, comprenant les tétraoxycyclohexane-rosanilines, formées par l'absorption de quatre molécules d'eau.

La formation de ces nouveaux produits repose sur une simple hydrolyse qu'éprouvent les sels de rosaniline en solution acide. Les conditions ds solubilité de ces corps et des sels des rosanilines ne permettent de préparer que quelques représentants; bien que leur existence soit générale pour toutes les rosanilines. Ainsi les trichlorhydrates de rosaniline et rosamonotoluidine sont très peu solubles dans l'acide chlorhydrique chaud et ils cristallisent en sels noirs, fait constaté par Hofmann en 1862. Tout au contraire les sels de rosaditoluidine et rosatritoluidine sont extrêmement solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et restent en solution après refroidissement. Pendant un repos de 24 à 48 heures, par une hydrolyse, la liqueur rouge foncé, s'est décolorée et transformée en une masse de cristaux qui lavée à l'alcool et séchée dans le vide est parfaitement blanche.

Les propriétés de ces deux composés, le trichlorhydrate de tétraoxycyclohexanerosaditoluidine et le chlorhydrate de tétraoxycyclohexanetritoluidine sont des plus intérssants.

Stables à la température ordinaire, les composés blancs perdent, à 50° 4 mol. d'eau et fournissent les trichlorhydrates noirs qui se dissolvent dans l'eau avec coloration rouges ; chauffés à 100°, on obtient les sels mono-acides de couleur verte, caractéristique pour les fuschsines.

Ces dérivés nouveaux sont extrêmement solubles dans l'eau ; la solution concentrée, incolore d'abord, se dissocie lentement et donne un précipité abondant de fuschsine. A chaud la solution se dissocie et se colore immédiatement.

Le tribromhydrate et le carbinoltribromhydrate du violet hexaméthylé fournissent, par exposition à l'air humide, une poudre blanche : le trichlorhydrate de tétraoxycyclohéxanerosaniline hexaméthylé qui se dissout sans couleur dans l'eau froide ; à chaud la dissolution devient violette. Ces dérivés incolores donnent la clef de la constitution des sels de rosaniline. Ils démontrent que ce sont des corps non saturés et le fait que la saturation se fait également avec un acide, une base ou un corps neutre, accuse un élément indifférent qui cause l'état de non saturation qui en l'espèce ne peut être que le carbone. Par fixation de 4 molécules d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque ou d'eau la molécule devient saturée, soit alors par huit groupes monovalents tels que l'hydrogène, le chlore ou l'ammoniaque, (AzH^2H) ou l'eau $(OH — H)$.

L'état non saturé du carbone est représenté par 4 doubles liaisons, en huit groupes monovalents répondant à quatre doubles liaisons, qui se défont facilement et qui sont par suite aliphatiques. On arrive ainsi à cette conclusion importante.

La molécule des sels des rosanilines renferme quatre doubles liaisons aliphatiques.

— Observations ultramicroscopiques sur des solutions de glycogène pur. Note de M. W. Biltz et Mme Gatry Gruzewska.

Ces observations montrent qu'une solution aqueuse de glycogène présente, à l'examen ultramicroscopique, des corpuscules de différentes grandeurs. Cette grandeur varie avec les conditions dans lesquelles se trouvent la solution, et permet de constater la marche progressive et régulière de la précipitation du glycogène sous l'influence de quantités croissantes de quelques précipitants.

Séance du 26 septembre. — Sur une cause de variabilité des erreurs de division dans certains cercles gradués. Note de M. G. Bigourdan.

Dans certains cercles divisés on emploie la fonte de fer comme support de la lame d'argent sur laquelle sont tracées les divisions. L'inégalité de dilatation entre la fonte et l'argent est une cause de la variabilité des erreurs de division qui existent sur tous les cercles divisés. Il y aurait donc lieu de renoncer à l'emploi de la fonte de fer comme support dans les cercles divisés et de lui préférer le laiton ou le bronze dont la dilatation est à peine inférieure à celle de l'argent. Mais il vaudrait mieux encore, faire le cercle en un seul métal qui d'ailleurs devait être peu coûteux, peu altérable, susceptible d'un

beau poli et de se laisser couper sans arrachement par le tracelet de la machine à diviser : le nickel et certains aciers-nickel paraissent remplir toutes conditions.

— Les Perséides en 1904. Note de M. Lucien Libert.

— Sur l'énergie dissipée dans le fer par hystérésis aux fréquences élevées. Note de MM. Ch.-Eug. Guye et A. Schidlof.

Il a été établi par des expériences antérieures que la puissance consommée dans le fer pouvait être représentée en fonctions de la fréquence n par une équation de la forme $y = An + Bn^2$ à la condition de n'employer que du fil très fin. En outre ces expériences avaient montré qu'au fur et à mesure que le diamètre est plus petit, le coefficient B diminue de sorte que pour des fils suffisamment fins (0 cm. 0038) l'équation se réduit à une droite. De nouvelles expériences entreprises sur le même sujet en employant la même méthode à laquelle ont été apportés divers perfectionnements, se conforment aux précédentes. L'énergie consommée par cycle est, dans ces limites de fréquence, indépendante de la vitesse avec laquelle le cycle d'aimantation est parcouru.

— Constitution et propriétés des aciers au tungstène. Note de M. Léon Guillet.

Pour les aciers peu carburés, le tungstène commence par augmenter lentement la charge de rupture sans diminuer nettement les allongements et les strictions, la dureté et la fragilité n'augmentent pas ; mais quand le tungstène est en quantité suffisante pour qu'il puisse se produire du carbure, on obtient une charge de rupture assez élevée, mais qui décroît plutôt quand le tungstène augmente ; leurs limites élastiques, leurs allongements, leurs strictions sont très faibles. Ces aciers donnent invariablement 5 à 6 kilogrammètres, leur dureté est moyenne. Certains aciers au tungstène prennent la trempe à l'air. Ce fait n'avait été établi que pour des aciers renfermant outre le tungstène ou le molyldène, du chrome ou du manganèse (aciers à coupe rapide, aciers infernaux etc.)

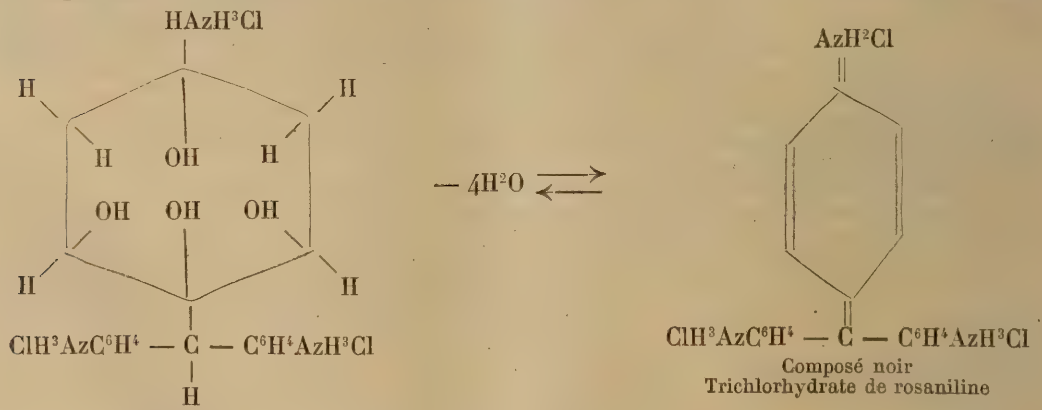
Les essais mécaniques qui ont été effectués sur les essais trempés montrent que les aciers perlitiques sont durcis par la trempe et cela d'autant plus qu'ils contiennent plus de tungstène ; les aciers à carbure double ne sont durcis que s'ils renferment une quantité de carbone assez grande. Mais leur fragilité reste la même après la trempe qu'avant. Le recuit adoucit nettement tous les aciers au tungstène.

En résumé les aciers au tunsgtène se divisent en deux groupes : 1° Les aciers perlitiques, qui ont des propriétés analogues à celles des aciers au carbone, mais qui ont une charge de rupture d'autant plus élevée qu'ils renferment plus de tungstène ; ils sont atteints par la trempe dans le même sens que les aciers au carbone, mais avec une plus grande intensité ; 2° Les aciers à carbure double qui ont des propriétés à peu près indépendantes de la teneur en tungstène et dont la fragilité est courante quelle que soit leur teneur en carbone. La trempe les transforme en aciers martensitiques mais si la teneur en tungstène est assez élevée, une partie du carbure ne reste pas dissoute. Certains aciers prennent la trempe à l'air.

— Carbinosels et cyclohexanerosanilines ; phénomènes de ces décolorations. Note de M. Jules Smidlin.

Dans sa communication antérieure (*C. R.* t. CXXXIX, 1904, p. 506), l'auteur a été conduit à admettre que la molécule des sels des rosanilines renferme quatre doubles liaisons aliphatiques. Il en résulte que la formule de M. Rosensthiel ne renfermant que des noyaux benzéniques et, par suite seulement des doubles liaisons aromatiques n'entre plus en question. Quant à la formule quinonique de MM. Fischer et Nietzki, elle a pu prévoir l'existence de ces cyclohexanerosanilines et si sa formule n'existait pas il faudrait la créer maintenant.

L'expérience fondamentale qui permet, en chauffant de transformer les corps blancs en sels noirs par perte de 4 molécules d'eau est une preuve directe pour la constitution quinonique. De même, il semble inutile d'insister davantage sur les relations étroites entre la couleur et les doubles liaisons en vue de cette expérience.



Composé blanc
Trichlorhydrate de tétraoxycyclohexane rosaniline

Composé noir
Trichlorhydrate de rosaniline

M. Otto Fischer regarde la décoloration que subissent les fuschines avec un excès d'acide minéral comme un phénomène des ions, tandis que d'autres savants admettent la formation d'un car-

binosel hydraté. C'est une hypothèse énoncée depuis longtemps déjà par Lothar Meyer, et elle a servi à l'explication de phénomènes curieux décrits il y a un an (*C. R.* t. CXXXVII, 1903, p. 331). La dissolution du trichlorhydrate de rosaniline dans les acides minéraux, qui est d'abord rouge, donne un phénomène secondaire durant 8 minutes, qui décolore le liquide et dégage de la chaleur : environ 5 calories. On observe une réaction analogue mais en sens inverse, en dissolvant le rosaniline carbinol dans l'acide acétique ; le liquide, incolore se colore en 8 minutes et absorbe de la chaleur : aussi 5 calories environ. L'analogie complète des deux phénomènes prouve que les composés incolores sont dans les deux cas identiques et l'auteur admet que ce sont les carbinosels. $(HClAzH^2C^6H^4)^3COH$.

Mais de l'étude de ces carbinosels il résulte que ce sont des corps très instables, surtout en présence de l'eau. Celui de la rosatritoluidine n'existe pas, et, le premier représentant découvert par Hantsch le tribromhydrate du violet carbinol se dissocie lentement au vide. Le seul carbinosel, qui a donné à l'analyse des résultats exacts, était le trichlorhydrate d'hexaméthylrosaniline carbinol, mais il renferme déjà du sel anhydre, ce qui lui rend une teinte bleue. Ces carbinosels sont remarquables par leurs propriétés hygrométriques. Dès qu'on les expose à l'air, ils se transforment en une masse noire fondue qui, sur un buvard, s'est transformée, après deux jours, en une poudre blanche ; le tribromhydrate de tétraoxycyclohexane-hexaméthylrosaniline. Ceci explique peut-être une contradiction avec Hantsch qui indiquait que les carbinosels se dissolvent à froid presque incolores dans l'eau ; la couleur apparaît quand on chauffe. Ce carbinosel a dû probablement renfermer des dérivés incolores des cyclohexanes qui se sont formés à l'air. Les carbinosels bleuâtres, maintenus à l'abri de toute humidité donnent au contact de l'eau glacée, immédiatement la couleur dans l'intensité définitive.

Par suite de l'instabilité des carbinosels, dont l'existence dans les dissolutions incolores des fuschines est à redouter, il est à penser que ce sont peut être les cyclohexanesels nouveaux. Pour une expérience définitive il faut avoir recours à la thermochimie. Le trichlorhydrate anhydre et noir, donne, comme la fuschsine, dans un acide minéral étendu ($HCl + 100H^2O$) un phénomène secondaire qui décolore le liquide et dégage environ 5 calories. Par suite ce produit incolore existant dans cette solution doit, dissous dans le même liquide, dégager 5 calories de moins. L'expérience démontre que le carbinol trichlorhydrate dégage, au contraire, 5 calories de plus, tandis que le cyclohenaxesel dégage 5 calories de moins et donne tout de suite une solution incolore sans aucun phénomène secondaire.

Première conclusion. — Les fuschines forment, dans un excès d'acide minéral, des solutions incolores en fixant 4 molécules d'eau, le noyau quinonique se transforme en noyau de l'hexahydrobenzine et forme le trichlorhydrate de tétraoxycyclohexanerosaniline.

Mais lorsque ce composé est reconnu le même que celui qui existe comme intermédiaire dans l'action de peu d'acide sur les rosanilines carbinols il en résulte ceci.

Deuxième conclusion. — Dans la neutralisation des rosanilinecarbinols par un acide, le noyau benzénique passe toujours par le noyau de l'hexahydrobenzine comme intermédiaire, afin d'établir le noyau quinonique comme terme final.

M. Alfred Röhling, adresse une note sur *Un moyen de combattre le phylloxera.*

Séance du 3 octobre. — Comparaison de la dépense des muscles fléchisseurs et des muscles extenseurs de l'avant-bras, appliqués, chaque groupe isolément, à la production du même travail extérieur continu alternativement moteur et résistant par M. Chauveau.

1° Le travail extérieur accompli par les muscles fléchisseurs de l'avant-bras est moins onéreux que celui des extenseurs.

2° L'écart de dépense énergétique entre les deux ordres de muscles est tel qu'on peut estimer à 0,6 pour les extenseurs et a 0,4 seulement pour les fléchisseurs, le partage de la dépense énergétique totale qu'entraîne leur mise en activité dans les expériences où on les fait concourir à la production du même travail extérieur.

3° Les fléchisseurs et les extérieurs ne font pas le même travail intérieur en effectuant, dans les mêmes conditions, le même travail extérieur. Le taux de la dépense énergétique en O^2 absorbé, étant la fidèle représentation de la valeur du travail intérieur ou physiologique des muscles, le rapport de la valeur de ce travail effectué par les extérieurs doit être de 0,8 environ.

4° Cette différence semble être due exclusivement aux conditions moins favorables du fonctionnement des extenseurs. La fatigue à laquelle cette infériorité le prédispose n'est pas le facteur essentiel du dépassement de la dépense des extenseurs. Ce dépassement se produit, en effet, aussi bien avec les petites charges, incapables d'amener la fatigue, qu'avec les grosses qui y conduisent facilement.

5° Il reste à savoir si la même différence se retrouve dans tous les systèmes fléchisseurs et extenseurs des autres régions du corps, particulièrement ceux des membres inférieurs. L'étude de ces autres systèmes s'impose, sinon pour le bénéfice qu'eu peut retirer la théorie générale de la dépense énergétique dans l'économie animale, ou moins pour les indications utiles que cette étude peut fournir sur la meilleure manière de faire travailler les muscles de l'homme et des autres moteurs animés.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts transmet à l'Académie une lettre accompagnée d'une plaquette d'argent destinée à commémorer le deuxième centenaire de l'Académie des sciences de Berlin. M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Un ouvrage de M. G. D. Hinrichs ayant pour titre : *The proximate constituents of the chemical elements.*

2° La sixième livraison d'un ouvrage de M. Cosmann ayant pour titre : *Essais de Paléoconchologie comparée.* (Présentée par M. A. Gaudry).

— Sur la déperdition de l'électricité dans l'air au voisinage de sources thermales. Note de M. A. B. Chauveau.

Il résulte de cette note que la déperdition de l'électricité au voisinage du réservoir de la source César à Cauterets est trois fois plus grande que la déperdition dans l'air libre.

— Des colorations produites par les rayons de Becquerel (application à la cristallographie ; détermination colorimétrique de la radio-activité). Note de MM. J. C. Salomonsen et Dreyer.

L'exposition au radium révèle, pour le quartz, des phénomènes cristallographiques qui, jusqu'à présent, se sont soustraits à l'observation. Par suite de l'inégalité de la coloration des parties uniformément éclairées de la même plaque de quartz, il sera impossible de baser sur cette coloration une méthode colorimétrique pour la recherche de la force de la radioactivité. Le verre, au contraire, se colore, sous l'action des rayons de Becquerel, d'une manière parfaitement uniforme, et sa sensibilité paraît très grande.

— Sur un effet de vide produit par une trombe. Note de M. Léon Pigeon.

— Sur l'actinium. Note de M. A Debierne.

L'actinium est identique au corps appelé par M. Giesel : Emanationskörper ou *emanium*. Mais jusqu'ici, l'actinium n'a pu être obtenu à l'état pur et c'est sur des mélanges de ce corps avec le thorium, le cérium, le didyme et le lanthane que les propriétés radioactives de ce métal ont été étudiées. Peut-être l'application de la méthode de fractionnement des terres rares, indiquée par M. Urbain permettra-t-elle d'obtenir l'actinium à l'état du pureté.

— Propriétés et constitution des aciers au molyldène. Note de M. Léon Guillet.

Les aciers étudiés contenaient, les uns très peu de carbone (0,200 environ), les autres environs 0,850 $^0/_0$; dans chaque série le molybdène croit de 0 à 15 $^0/_0$. Les aciers à faible teneur en carbone ne se laminent plus dès qu'ils renferment 10 $^0/_0$ de molybdène, il en est de même des aciers à 0,850 $^0/_0$ de carbone dès 5 $^0/_0$ de molybdène.

Le molybdène a une influence très grande sur les propriétés mécaniques des aciers ; même en faible quantité, il augmente très nettement la charge de rupture sans amener de fragilité.

Les propriétés des deux groupes d'acier caractérisés par la micrographie peuvent se résumer ainsi :

Les aciers perlitiques possèdent une charge de rupture et une limite élastique élevées et cela d'autant plus que la teneur en molybdène est plus forte. Ils ont des allongements moyens et de belles strictions, ils offrent une très grande résistance au choc ; mais ils sont assez durs.

Les aciers à carbure sont à très haute charge de rupture et limite élastique, mais ils sont fragiles, ils ont une dureté extrêmement élevée. Quant à l'influence des divers traitements (trempe, recuit etc.) elle est, toute proportion gardée, la même que sur les aciers au tungstène.

En résumé ces recherches établissent nettement que le molybdène agit sur les propriétés des aciers de la même façon que le tungstène ; mais il faut quatre fois plus de molybdène que de tungstène pour arriver aux mêmes résultats. Les aciers au molybdène, dont le prix n'est pas plus élevé que celui des aciers au tungstène, toutes proportions gardées, doivent se substituer dans certains cas aux aciers au tungstène. C'est ainsi que les aciers perlitiques doivent remplacer les aciers à faible teneur en tungstène (0,600 environ) utilisés comme ressorts et que les aciers à plus haute teneur (carbure double) ont des qualités au moins égale à celles des aciers au tungstène qui se trempent à l'eau à l'huile etc.

— Comparaison thermochimique entre rosanilines et leucanilines. Notes de M. Jules Schmidlin.

Il résulte de cette note que toute la caractéristique thermochimique des rosanilines repose sur le fait que la molécule colorante renferme à la fois un groupement très exothermique et un groupe endothermique ; la salification de certains groupes appelés par M. Witt auxochromes amène une disposition spéciale de la molécule qui la force d'établir sur un autre point un groupement exothermique chromophore.

— Sur la morphologie des Chétoptériens. Note de M. Ch. Gravier.

— Sur la forme archaïque des Ptéropodes Thécosomes. Note de M. Paul Pelseneer.

— Sur la structure des muscles de l'*Anomia ephippium*. Note de M. F. Marceau.

— Sur l'acorophytisme des Monocotylédones. Note de M. de Wildeman.

— Séméiologie du suc prostatique. Note de M. Guépin.

— Sur un nouveau traitement des semences par MM. E. Bréal et Giustiniani.

Des graines de céréales traitées par un mélange de sulfate de cuivre en solution de 1 à 5 à $^0/_{00}$ additionnée à l'ébullition de 2 à 3 $^0/_0$ de fécule, puis par de la chaux ont donné une récolte plus abondante que celles qui n'ont pas été traitées par ce procédé.

— M. le Dr Brodbeck adresse une note ayant pour titre : *Principes mécaniques du transport par terre.*

M. V. Grillat adresse un Mémoire ayant pour titre : *De la raison des propriétés du radium.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 9 septembre 1904.

Biographie de M. Benner. — Adressée à notre Société par son auteur, M. Léon de Vesly.

Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements. — La Société a reçu un programme de ce Congrès qui se tiendra à Alger en 1905.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 756 — DÉCEMBRE — Année 1904

CLEMENS WINKLER

Clemens-Alexander Winkler appartenait à cette classe d'hommes qui, par suite des circonstances dans lesquelles ils sont venus au monde, ont devant eux une route toute tracée à leur entrée dans la vie. Sa famille, depuis plusieurs générations, avait sa place marquée dans les industries minières et métallurgiques du royaume de Saxe ; son père, à l'époque de la naissance de Winkler, le 26 décembre 1838, occupait une situation en vue dans la métallurgie. C'est dans ce milieu que le jeune Winkler reçut sa première éducation. Au bout d'une vingtaine d'années, il commença lui-même à marcher sur les traces de ses devanciers et, en 1859, il entrait à l'établissement royal d'Oberschlema (Erzgebirg), au *Blaufarben-Werk*. Du service de l'Etat, il passa plus tard dans celui de l'industrie privée tout en continuant à s'occuper des mêmes questions. Les préoccupations inhérentes à ses fonctions ne l'empêchèrent pas de songer au perfectionnement de sa culture intellectuelle aussi, en 1864, obtenait-il le titre de docteur, à l'Université de Leipzig.

Ses premières publications portent sur des questions de chimie minérale pure ou appliquée à l'analyse (1). Pendant toute sa carrière, il ne se départira pas de cette voie et nous le verrons mener de front les solutions des problèmes industriels et l'étude de la science. Parmi ses premiers mémoires, nous citerons ses recherches sur les siliciures et les silico-arséniures (2), sur l'indium (3), récemment découvert, les minerais uranifères (4), mémoires à la suite desquels il faut mentionner également des travaux sur le dosage de l'étain, du cobalt, et sur la séparation du lanthane et du didyme.

Les publications de Winkler avaient attiré l'attention sur leur auteur, aussi, en 1873, fût-il appelé à professer à la *Bergakademie*, à Freiberg. Cette situation lui permit de mettre en lumière ses qualités remarquables de professeur. La réputation de son enseignement lui amena un grand nombre d'élèves, ce dont la Bergakademie pût s'enorgueillir à juste titre.

Winkler continua ses travaux et, de ses nouvelles productions, deux surtout ont eu une répercussion universelle, l'une au point de vue industriel, l'autre dans le domaine de la science pure.

En 1875, Winkler publia le résultat de ses recherches sur la transformation de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique en vue de la fabrication de l'acide sulfurique fumant (5). L'auteur proposait de faire passer le mélange $SO^2 + O$ (provenant de la décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur) dans des tubes contenant de l'amiante platinée et chauffée par la chaleur perdue des cornues employées pour décomposer l'acide sulfurique. L'anhydride sulfurique formé pouvait être dirigé soit dans des récipients, soit dans l'acide sulfurique concentré qu'il transformait en acide fumant. Le mémoire original indiquait le processus chimique à suivre pour arriver à la production d'acide fumant en partant de l'acide ordinaire. Ses expériences indiquaient un rendement de 73,7 % de la quantité d'acide sulfurique employée. Une fabrication, disait-il, fondée sur ce principe pourrait fournir des résultats avantageux si elle était combinée avec celle de l'acide ordinaire, car on utiliserait les gaz ayant échappé à la recombinaison. La part revenant à

(1) Sur la séparation du nickel et du cobalt par la méthode de Thompson, *Journ. prakt. Chemie*, XCI, **1864**, 109. Sur la détermination de l'eau dans les substances organiques, *loc. cit.*, 209.
(2) *Loc. cit.*, 193.
(3) *Loc. cit.*, XCIV, **1865**, 1 et 414 ; CI, **1867**, 273.
(4) *Loc. cit.*, *Neue Folge*, VII, **1873**, 1.
(5) *Dingler's polytechnisches Journal*, CCXVIII, 128.

Clemens Winkler a son importance dans cette question et le lecteur trouvera tous les documents ([1]) qui la concernent dans le *Moniteur*.

Winkler sût montrer, par ses recherches expérimentales, que le mélange qui convient le mieux à la transformation la plus complète possible de SO^2 en SO^3 est celui qui renferme 2 volumes d'anhydride sulfureux SO^2 pour 1 volume d'oxygène O^2. Le mémoire de Winkler excita un grand intérêt ; son auteur compléta ses résultats en faisant connaître un procédé de préparation des substances de contact, en utilisant les propriétés réductrices des formiates ([2]). Le nom de Winkler a donc sa place tout indiquée au milieu de ceux des précurseurs du procédé de contact et parmi ceux des maîtres qui étudièrent les applications de la chimie.

Winkler s'est fait aussi un nom parmi les savants qui se vouèrent à l'étude de la chimie pure. La découverte du germanium, en 1886 ([3]), suffira pour conserver son souvenir aux générations futures, C'est aux environs de sa ville natale que se trouvait le gisement d'*argyrodite* qui lui servit à faire son travail sur le nouvel élément. L'argyrodite est un minéral rare, contenant 8,23 de germanium, constitué par un sulfogermaniate d'argent voisin de GeS. $3 Ag^2S$ et rencontré dans la *Himmelsfürst-Fundgrube*. Le même élément fut rencontré aussi dans l'*euxénite* par Krüss ([4]). D'autres expérimentateurs l'ont rencontré dans la *canfieldite*, la *samarskite*. La découverte du germanium eût d'autant plus de retentissement que le nouveau métal venait combler une lacune dans la loi périodique, il venait prendre la place de l'*ekasilicium* de Mendelejeff. Le germanium, rappelons-le en quelques mots, est un élément tétravalent. Le métal a été isolé par réduction du fluorure par l'hydrogène ou par le sodium ; il est gris blanc, cristallin, relativement léger, D. 5,469, et fusible vers 900°. On ne connaît pas encore de réaction bien tranchée, caractéristique du germanium. Le sulfure d'ammonium précipite des solutions de ses sels un sulfure GeS^2 blanc, comme celui du zinc.

Winkler était un chimiste dont l'opinion était respectée ; sa grande valeur et son habileté expérimentale ont toujours donné un grand poids à ses décisions. Lorsque Fittica publia ce mémoire singulier ayant trait à la transformation *prétendue* du phosphore en arsenic ([5]) nous retrouvons Winkler ([6]) parmi les chimistes qui s'attachèrent à éclaircir cette question. Il reprend toutes les expériences de Fittica, en critique les conclusions et en déduit qu'il ne saurait être question d'une transformation du phosphore en arsenic par le procédé de Fittica. Il ajoute même que le travail de Fittica repose sur une *erreur monstrueuse*. Dans la discussion entamée à ce sujet, Winkler laissa percer ses préoccupations d'écarter la chimie minérale des hypothèses trop faciles. Il ne craint pas de critiquer les tendances dangereuses manifestées par certains théoriciens de se laisser aller à des spéculations sans tenir compte de la solidité si nécessaire au raisonnement quand on veut édifier une théorie.

Ce sens critique profond de Winkler se manifesta plus d'une fois. Tout récemment encore, car Winkler travailla jusqu'au dernier moment, nos lecteurs ont été à même de l'apprécier quand le *Moniteur* a reproduit l'article « Radioactivité et Matière », dans lequel l'auteur rappelait à la prudence les expérimentateurs se livrant à l'étude de la radioactivité ; il signalait comme plus haut le danger de se laisser entraîner dans des théories avantureuses ([7]).

Parmi les publications les plus estimées de Clemens Winkler, nous mentionnerons encore celle de son traité d'analyse gazométrique, ouvrage dont la réputation est universellement appréciée. Son *Lehrbuch der technischen Gasanalyse* a atteint en 1901 sa troisième édition.

Avec Winkler vient de disparaître un des représentants les plus autorisés de la chimie minérale. Il déplorait il y a peu de temps ([8]) qu'il n'y ait plus en Allemagne de génération nouvelle se destinant à l'enseignement de la chimie minérale et en particulier de la chimie analytique.

Winkler faisait partie de la commission des poids atomiques, il rédigeait un rapport de cette commission encore tout récemment ([9]).

Son autorité incontestée l'avait fait choisir comme président d'honneur du Congrès international de chimie appliquée, tenu à Berlin en 1903. N. D. L. R.

---

(1) Sur l'historique du procédé de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique, **1901**, 507.
(2) L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact, *Mon. Scient.*, **1902**, 291.
(3) *Monit. scient.* **1886**, 405, 691, 816 et 1215 ; *Ber. chem. Ges.*, **1886**, 210.
(4) *Ber.*, **1886**, XXI. 131.
(5) *Mon. scient.*, **1900**, 625 et 628.
(6) *Ber. chem. Ges.*, **1900**, XXXIII, 1693.
(7) *Mon. Scient.*, **1904**, 481 et *Ber. chem. Ges.*, **1904**, 1512.
(8) *Ber. chem. Ges.*, **1901**, XXIV, 393.
(9) *Fünfte Mitteilung der Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte.* — *Ber. chem. Ges.*, **1904**, 422.

PRÉPARATION SIMULTANÉE DES CHLORATES ALCALINS ET DU CHLORURE DE ZINC PAR LE PROCÉDÉ K. J. BAYER

Par MM. **L. Friderich**, **Ed. Mallet** et **Ph. A. Guye** (1).

Nous consignons dans les pages qui suivent, quelques-uns des résultats que nous avons obtenus au cours d'une étude entreprise sur le procédé K. J. Bayer pour la production simultanée du chlorure de zinc et des chlorates (2).

Grâce au concours de la *Société Anonyme d'Etudes Electrochimiques* à Genève, propriétaire des brevets Bayer, ces expériences ont été exécutées non seulement au laboratoire, mais encore avec des appareils demi-industriels, permettant d'opérer sur des quantités importantes de matières et de s'assurer, par conséquent, du caractère industriel des principales réactions étudiées.

Nous tenons donc à remercier ici la *Société Anonyme d'Etudes Electrochimiques* des moyens qu'elle a bien voulu mettre à notre disposition pour exécuter ces recherches et de l'autorisation qu'elle nous a donnée d'en faire connaître les principaux résultats.

Méthode K.-J. Bayer

Les procédés chimiques utilisés jusqu'ici pour la fabrication des chlorates présentent, comme on sait, le grave inconvénient de donner naissance à un produit secondaire de valeur nulle, le chlorure de calcium. Les cinq sixièmes du chlore employé sont ainsi absolument et forcément perdus. A première vue la méthode électrochimique paraît obvier à cet inconvénient ; en examinant les choses de près, on voit qu'il n'en est pas tout à fait ainsi. En effet, pour une molécule de chlorate formé à partir du chlore et de la soude (produits par l'électrolyse) on régénère 5 molécules du chlorure employé ; mais du moins celui-ci rentre dans la fabrication.

Le procédé Bayer a pour but de substituer un produit secondaire vendable au produit secondaire de valeur à peu près nulle qu'on obtient dans la fabrication usuelle des chlorates. Il est basé sur le principe suivant :

Lorsqu'on traite de l'oxyde de zinc en suspension dans l'eau par un courant de chlore et qu'on chauffe la solution obtenue avec un chlorure alcalin, ou lorsqu'on traite directement par un courant de chlore de l'oxyde de zinc en suspension dans une solution de chlorure alcalin et qu'on chauffe ensuite le liquide, on obtient un mélange de chlorate alcalin et de chlorure de zinc dissous :

$$3\,ZnO + NaCl + 3\,Cl^2 + aq = 3\,ZnCl^2 + NaClO^3 + aq.$$

Les applications du chlorure de zinc sont importantes (3) et le chlore qu'il renferme, loin d'être perdu pour le fabricant, comme c'est le cas dans la préparation chimique usuelle des chlorates, peut, si les conditions sont favorables, lui apporter un supplément de bénéfice assez considérable (4).

L'étude que nous avons faite du procédé Bayer comporte trois parties distinctes :

1° Le processus de la réaction chimique.
2° La séparation du chlorate alcalin et du chlorure de zinc.
3° La purification des produits bruts obtenus.

---

(1) A déjà paru dans la *Chemik. Zeit.*, n° 65, **1904**.
(2) K. Y. Bayer ; *Brit. Patent.*, n° 17978, **1894**.
(3) La seule application concernant l'imprégnation des traverses de chemin de fer en absorbe 4 500 tonnes dans l'Europe centrale (*Rev. Gén. de Chimie*, **1901**, p. 432 et 456).
(4) Pour en donner une idée, voici le coût des matières premières nécessaires à la fabrication de 100 kilogrammes de chlorate de soude et de 448 kilogrammes de chlorure de zinc, en faisant intervenir une légère majoration pour pertes industrielles.

60 kilogrammes	NaCl à 1 fr. 50 les 100 kilogrammes	0,90 fr.
267 »	ZnO à 30 francs » »	80,00 »
220 »	Cl à 15 francs » »	33,00 »
	Coût total des matières premières.	113,90 fr.

D'autre part la valeur marchande des produits fabriqués peut être estimée de la manière suivante :

100 kilogrammes	de chlorate de soude à 70 francs les 100 kilogrammes	70 francs
448 »	$ZnCl^2$ solide à 25 francs les 100 kilogrammes	112 »
	Total de la valeur marchande des produits fabriqués	182 francs

Dans ce qui suit nous nous occuperons spécialement de la préparation du chlorate de sodium ; la solubilité de ce sel, bien plus grande que celle du chlorate de potassium, rend, en effet, plus difficile sa séparation complète du chlorure de zinc, également très soluble. A cela près on peut appliquer d'une façon générale à la fabrication du chlorate de potassium, ce que nous disons du sel de sodium.

I. — Etude de la réaction chimique du procédé Bayer

Quand on traite par un courant de chlore une solution de sel marin renfermant en suspension de l'oxyde de zinc, on observe les phénomènes suivants :

Le mélange du liquide s'épaissit peu à peu, par suite de la formation d'oxychlorure de zinc et il importe de le maintenir constamment agité, si l'on veut éviter qu'il ne se prenne en masse compacte, dès qu'on emploie une proportion d'oxyde de zinc supérieure à 100-150 grammes par litre d'eau. En continuant l'introduction de chlore, la masse redevient de plus en plus fluide et l'on obtient finalement une solution colorée en jaune ne renfermant que quelques granules d'oxyde de zinc non dissous.

Si l'on filtre cette solution sur de la laine de verre, on recueille un liquide à peu près limpide qui, abandonné à lui-même, se trouble et laisse déposer un précipité, pendant qu'il se dégage du chlore. Ce gaz n'était point dissous dans le liquide, mais provient d'une décomposition chimique des substances en solution. En effet, on observe exactement les mêmes phénomènes après avoir traité le liquide par un violent courant d'air. La teinte jaune du liquide passe peu à peu à la teinte violacée de l'eau de Javel et la surface du liquide se couvre, au contact de l'air d'une couche pelliculaire d'oxyde de zinc. Chauffée au bain-marie, la solution se décolore à peu près complètement, l'oxyde formé se redissout et il ne reste plus à l'état insoluble qu'un peu d'oxyde de fer, que renferme généralement l'oxyde de zinc, comme impureté.

On obtient finalement une solution ne contenant plus que du chlorate de sodium et du chlorure de zinc.

Dans le tableau I ci-dessous, nous consignons les résultats de trois expériences de laboratoire.

TABLEAU I

Expérience numéro		1	2	3
Composition initiale du mélange (grammes)	Eau	1 200	1 200	1 200
	ZnO	200	200	200
	NaCl	50	50	70
Composition du liquide immédiatement après la chloruration	Grammes par litre O^2 actif total	—	40,4	39,1
	» » O^2 » (hypochlorite)	—	8,7	—
	» » O^2 » (chlorate)	—	31,7	—
	» » Cl de chlorures	—	167,6	171,2
	» » Zn en solution (compté en ZnO)	—	189,0	180,4
	Rendement °/₀ de l'oxygène renfermé dans le ZnO dissous	—	108,0	110,0
Composition du liquide après chauffe au bain-marie	Gramme par litre O^2 actif total (chlorate)	35,3	35,8	39,0
	» » Cl de chlorures	—	—	162,2
	Rendement °/₀ de l'oxygène renfermé dans le ZnO dissous	—	96,0	110,0

La quantité d'oxygène actif que renferme le liquide immédiatement après la chloruration est, comme on le voit, supérieure à celle qu'il devrait contenir si seules intervenaient les deux réactions.

$$(a) \qquad 3\,ZnO + 6\,Cl + NaCl = 3\,ZnCl^2 + NaClO^3$$

$$(b) \qquad 2\,ZnO + 4\,Cl = Zn(OCl)^2 + ZnCl^2$$

Voici comment on peut, selon nous, interpréter ce phénomène. La réaction première qui se produit est bien conforme à l'équation (*b*), mais l'hypochlorite de zinc formé doit s'hydrolyser facilement comme la plupart des sels de ce métal :

$$(c) \qquad Zn(OCl)^2 + H^2O = ZnO + 2\,HOCl,$$

et l'oxyde de zinc provenant de cette hydrolyse peut de nouveau, en présence d'un excès de chlore, subir la réaction (*b*). Etant donc admis que les réactions (*a*) (*b*) et (*c*) interviennent, on doit forcément obtenir un excès de rendement. Mais en chauffant alors la solution, l'acide hypochloreux libre peut ou se décomposer en eau et chlore, ou oxyder le chlorure de sodium en chlorate suivant le processus indiqué par Gay-Lussac et confirmé depuis par M. Foerster et ses

élèves. Suivant les conditions, et en particulier suivant la concentration du liquide en chlorure de sodium, l'une ou l'autre de ces alternatives peut se produire.

L'expérience (*b*) correspond au premier cas : la concentration en chlorure de sodium était trop faible, l'excès d'acide hypochloreux s'est décomposé sans effet utile. Dans l'expérience (*c*), par contre, où l'on a employé un excès notable de chlorure de sodium, la réaction :

$$3\,HOCl + NaCl = NaCl = NaClO^3 + 3\,HCl$$

a pu se produire. Il semble, en effet, que la réaction :

$$6\,HOCl + ZnCl^2 = Zn(ClO^3)^2 + 6\,HCl$$

n'est pas possible.

Pour la préparation des chlorates alcalins par le procédé Bayer, il convient donc d'employer un excès de chlorure alcalin.

La vérification des expériences de laboratoire a été effectuée sur une plus grande échelle ; on traitait une centaine de kilogrammes d'oxyde de zinc dans chaque opération. Les résultats ont été sensiblement les mêmes que ceux obtenus au laboratoire. Ces expériences ont confirmé, en outre, qu'il était préférable d'opérer la chloruration à une température voisine de 40-50° C afin d'augmenter la vitesse de réaction. Dans des conditions normales on obtient un rendement d'environ 100 % en chlorate dissous.

Ces expériences ont démontré, en outre, que la qualité des produits obtenus ne laissait rien à désirer. D'une part le chlorate peut être isolé complètement exempt de zinc. D'autre part le chlorure de zinc est d'une pureté remarquable : toutes les substances étrangères qui accompagnent l'oxyde de zinc employé (fer etc...) ne passent pas dans la solution de chlorure de zinc et de chlorate, si l'on a soin d'arrêter la chloruration avant la dissolution des dernières traces d'oxyde de zinc. Ce point est important, car on sait que les chlorures de zinc, exempts d'impuretés et notamment de fer, ont une valeur marchande plus considérable.

II. — Séparation du chlorate de sodium et du chlorure de zinc

Si la réaction même qui donne naissance au chlorate, s'effectue facilement en donnant généralement un rendement supérieur à 100 %, la séparation des produits finaux notamment lorsqu'il s'agit de préparer le chlorate de soude présente quelques difficultés dues à l'action du chlorure de zinc sur le chlorate.

En effet la réaction :

$$3\,ZnO + NaCl + 6\,Cl = 3\,ZnCl^2 + NaClO^3$$

est réversible. On s'en aperçoit dès que l'on cherche à concentrer, à une température un peu élevée, les liquides obtenus par chloruration.

Une solution telle que la suivante :

$$H^2O = 530 \text{ grammes}$$
$$ZnCl^2 = 500 \quad »$$
$$NaClO^3 = 140 \quad »$$

c'est-à-dire renfermant du chlorate et du chlorure de zinc dans la proportion où on les obtient par la réaction Bayer, bout à 118° (thermomètre plongeant dans le liquide) en dégageant du chlore.

Il se produit évidemment les réactions :

$$3\,ZnCl^2 + NaClO^3 = NaCl + 3\,ZnO + 6\,Cl$$
$$3\,ZnO + 3\,ZnCl^2 = 3\,ZnOZnCl^2$$

La solution reste claire, l'oxychlorure de zinc étant soluble à chaud dans une solution concentrée de chlorure de zinc.

Pour éviter la décomposition du chlorate, il faut donc effectuer l'évaporation à une température relativement basse, d'autant plus basse que la concentration en chlorure de zinc, que l'on veut atteindre, est plus forte. Or, il y aurait un double inconvénient à ne pas pousser assez loin cette concentration. On perdrait d'abord une certaine quantité de chlorate, car ce sel ne cristalliserait que partiellement et on laisserait ainsi inutilement dans le chlorure de zinc une impureté qui, comme nous le verrons, n'est pas très facile à éliminer.

En effet, en évaporant au bain-marie à 80° environ et jusqu'à une densité de 1,89 la solution obtenue par chloruration, on n'en retire par cristillisation que les 85 % environ du chlorate

qu'elle renferme. Ce résultat, obtenu au laboratoire, fut confirmé par des essais opérés sur quelques centaines de litres de liquide.

Nous avons donc étudié d'une façon un peu approfondie l'évaporation sous pression réduite, la réfrigération à — 10°-15° des lessives concentrées sous pression normale, n'ayant pas apporté une amélioration appréciable. Le dispositif expérimental était le suivant :

On évaporait au bain-marie sous pression réduite un poids donné de lessive de chlorure de zinc, de teneur en chlorate connue. Les vapeur et gaz dégagés passaient dans un réfrigérant, dans un ballon à deux tubulures, puis dans un flacon laveur contenant une solution d'iodure de potassium, de façon à retenir tout le chlore qui pouvait s'être produit. Une fois la concentration voulue atteinte, on pesait la lessive concentrée, on laissait refroidir et, éventuellement cristalliser ; on séparait dans ce dernier cas les cristaux, on les pesait et on déterminait leur teneur en chlorate, ainsi que celle des eaux-mères.

Voici les résultats obtenus sur une lessive préparée suivant la réaction Bayer :

TABLEAU II

Evaporation	Poids de lessive (grammes)		$^0/_0$ en $NaClO^3$ du liquide		$NaClO^3$ total (grammes)		$NaClO^3$ décomposé (gr.) Cl dégagé	Pression en centim. d'eau
	avant évaporation	après évaporation	avant évaporation	après évaporation	avant évaporation	après évaporation		
1e	550	437	4,25	5,32	23,4	23,3	0,10	27
2e	400	295	5,32	7,09	21,3	20,9	0,00	27
2e	252	170	7,09	10,37	17,9	17,6	0,00	27
4e	140	93	10,37	15,50	14,5	14,4	0,02	27

Les quantités de chlorate décomposé sont déduites de la teneur en chlore des distillats et de l'iode libéré de la solution d'iodure de potassium. Par refroidissement les solutions provenant de la première et deuxième évaporation n'ont pas laissé déposer de cristaux ; la troisième évaporation a fourni quelques cristaux qu'on a redissous pour effectuer les analyses. Enfin la quatrième solution formait après refroidissement une bouillie épaisse de cristaux et d'eaux-mères présentant la composition suivante :

$$NaClO^3 \text{ cristallisé} = 13{,}86 \text{ gr. } NaClO^3$$

$$\text{Eaux-mères } 73 \text{ grammes à } 0{,}71\ ^0/_0\ NaClO^3 = 0{,}56 \text{ gr. } NaClO^3$$

ce qui correspond à une perte en chlorate de 4 $^0/_0$. Si l'on se reporte au rendement de la réaction qui donne naissance au chlorate, on voit qu'on peut obtenir un produit final brut dans lequel on retrouve les 96 $^0/_0$ au moins de l'oxygène renfermé dans l'oxyde de zinc mis en œuvre.

III. — Purification des produits bruts obtenus

La purification du chlorate, très simple, consiste en une seule recristallisation du produit, si l'on prend au préalable la précaution de laver les cristaux bruts avec les eaux-mères d'une cristallisation précédente. On obtient ainsi du chlorate qui ne renferme que des traces à peine décelables de zinc. Les pertes résultant de cette opération sont, naturellement, extrêmement faibles.

Bien que la présence du chlorate de sodium ne présente aucun inconvénient pour la plupart des applications des lessives de chlorure de zinc, il importe de l'éliminer, lorsqu'on veut préparer du chlorure de zinc fondu. En effet, à haute température et si la concentration du chlorure de zinc est très grande, on observe des réactions qui peuvent s'exprimer par les équations :

$$NaClO^3 + 3\,ZnCl^2 = 3\,ZnO + NaCl + 3\,Cl^2$$

$$2\,NaClO^3 + 2\,ZnCl^2 = 2\,NaCl + 2\,ZnO + Cl^2 + Cl^2O^4.$$

Les propriétés de l'oxyde de chlore ainsi formé rendent l'opération assez dangereuse. Il faut donc pouvoir détruire les faibles quantités de chlorate resté dans les eaux-mère. Cette destruction du chlorate peut s'effectuer selon deux méthodes générales, suivant que l'on veut récupérer ou non le chlore qui lui est équivalent.

Pour récupérer le chlore, le seul procédé consiste à utiliser l'oxygène du chlorate pour oxyder un composé chloré. Or le traitement des lessives concentrées du chlorure de zinc, renfermant du chlorate, par l'acide chlorhydrique, donne également lieu à la production de composés oxygénés

du chlore. Pour étudier cette question nous avons analysé les gaz qui se dégagent dans cette opération. Nous indiquons dans le tableau III ci-dessous les résultats obtenus.

Bien qu'on observe toujours la présence d'oxygène, on voit qu'en diluant suffisamment la solution et en employant un excès d'acide chlorhydrique, on abaisse assez la proportion des oxydes de chlore pour que la réaction ne présente plus aucun danger. Nous n'avons du reste eu d'explosion que dans l'expérience n° 5.

Si l'on renonce à récupérer le chlore, on peut employer divers réducteurs ; nous avons étudié l'action du zinc et celle des composés ferreux.

TABLEAU III

Expérience numéro			1	2	3	4	5
Titre initial de la solution traitée	en normalité	$NaClO^3$	1,22	1,22	1,29	1,29	2,44
		HCl	1,22	1,22	1,35	2,39	2,44
	en grammes au litre	$NaClO^3$	21,70	21,7	22,9	22,9	43,3
		HCl	44,50	44,5	49,3	87,2	89,0
Oxygène dégagé °/₀ volume de chlore			12,50	10,2	7,3	2,6	14,2

Pour employer le zinc, on ajoute un peu de ce métal aux eaux mères concentrées de la cristallisation du chlorate et l'on chauffe à feu nu. Le zinc se dissout en dégageant de l'hydrogène qui réduit le chlorate.

$$H^2O + (ZnCl^2) + Zn = ZnO + H^2 + (ZnCl^2)$$

$$NaClO^3 + 3\,H^2 = NaCl + 3\,H^2O\ .$$

La réaction marche très bien et l'on obtient très facilement ainsi du chlorure de zinc fondu par concentration des solutions.

On peut aussi détruire complètement le chlorate par l'hydrate ou le carbonate ferreux, employés à chaud en quantité équivalente au chlorate. Ces composés ont été introduits sous forme de mélange de sulfate ferreux et de chaux ou carbonate de chaux :

$$NaClO^3 + 6\,Fe(OH)^2 + 3\,H^2O = NaCl + 6\,Fe(OH)^3,$$

Il se forme un précipité jaune et rouge, qui filtre facilement et pourrait peut être employé comme pigment colorant. Pour effectuer cette opération il semble avantageux de diluer un peu les eaux mères provenant de la cristallisation du chlorate et de bien agiter la masse.

IV. — Conclusion

En résumé, l'étude du procédé Bayer nous conduit aux conclusions suivantes :

Le procédé Bayer permet de préparer par voie chimique les chlorates, tout en utilisant à la production d'un composé d'une valeur marchande les 5/6 du chlore mis en œuvre et généralement perdus dans les autres procédés.

La réaction d'oxydation des chlorures alcalins, et en particulier du chlorure de sodium, en chlorate s'effectue avec un rendement qui peut être supérieur à celui que prévoit l'équation chimique ordinaire, grâce à un processus de dissociation hydrolytique du chlorure de zinc.

La séparation du chlorate cristallisé de la solution de chlorure de zinc s'effectue avec une perte d'environ 4 °/₀ si l'on évapore les solutions sous pression réduite.

Le raffinage du chlorate brut s'opère en une seule recristallisation.

Les eaux-mères de la cristallisation ne renferment pas d'impuretés autres que du chlorate et du chlorure de sodium.

L'élimination du chlorate, nécessaire si l'on veut préparer le chlorure de zinc fondu, peut se faire facilement et à peu de frais.

Pour ces motifs la méthode Bayer nous paraît susceptible d'être mise en œuvre avantageusement dans les usines dont les conditions économiques, relatives aux matières premières et aux produits fabriqués, se présentent d'une façon favorable.

C'est une nouvelle utilisation du chlore sur laquelle il nous paraît utile d'attirer l'attention.

QUELQUES AUTRES OBSERVATIONS SUR LES BAINS DE GALVANOSTÉGIE

Par M. R. Namias.

L'argument de la composition des bains pour la galvanostegie a un intérêt pratique si important qu'une discussion ne pourra qu'être profitable d'autant plus que ces études sont assez négligées par les chimistes.

Ceci m'a encouragé à répondre à M. A. Grésil qui, dans le *Moniteur Scientifique* de septembre, fait une critique de mon étude (1).

J'avoue que j'ai fait mes expériences au laboratoire en utilisant des piles et travaillant sur des pièces. Après ces essais de laboratoire j'ai attendu les réponses des essais industriels que j'ai provoqués et j'ai eu le plaisir de voir confirmés au moins en grande partie les résultats obtenus dans les essais de laboratoire. C'est cela qui m'a encouragé à faire connaître mes études.

Si l'on ouvre des livres qui traitent de galvanostégie on reste étonné de la grande variété de recettes et du fait qu'il y en a de substantiellement différentes. M. Grésil est sans doute expérimenté dans la matière, mais celui qui ne l'est pas n'apprendra pas sans intérêt que les bains à base d'acide borique donnent très aisément de bons résultats? Quand j'ai commencé à m'en occuper je ne le savais pas ; j'ai essayé des bains avec acides gallique, tannique, acétate de chaux, des bains simples avec sulfate de nickel ammoniacal, etc., mais je n'ai obtenu rien de bon. J'ai essayé l'acide borique et aussitôt avec une simple pile j'ai obtenu un bon nickelage, et une constance et une régularité de fonctionnement remarquables. J'ai cru pour cela important de rappeler l'attention sur l'utilité de ce produit qui dans aucun livre n'était signalée d'une manière particulière, et dont l'emploi peut éviter des insuccès à bien des débutants dans ce procédé.

Pour ce qui concerne l'argenture selon moi, la proportion de cyanure de potassium que donne M. Grésil est trop élevée. Une usine de Milan qui travaille très bien emploie un poids de cyanure de potassium égal à celui d'argent (non de cyanure d'argent). Cette maison a constaté après une longue pratique que les bains qui contiennent une quantité relativement limitée de cyanure donnent les dépôts les plus adhérents. De ma part toutefois je ne crois pas que l'on puisse conseiller d'aller au-dessous de la proportion 1 de cyanure de d'argent et 1 de cyanure de potassium qui correspond à peu près à la formule AgCy 2KCy. Pour la galvanoplastie en argent le bain indiqué par M. Grésil est à peu près celui que je préfère, car dans ce cas une plus forte proportion de cyanure est nécessaire.

Pour le cuivrage si M. Grésil eût soumis à des essais industriels le bain dont j'ai donné la recette, il ne l'aurait pas défini comme un foyer de réactions secondaires.

Le manuel de Langhbeim qui est un des plus réputé pour la galvanostégie donne la recette suivante :

Eau	10	grammes
Carbonate de soude	250	»
Bisulfite de soude	200	»
Acétate de cuivre	200	»
Cyanure de potassium	250	»

Ce bain qui est un des plus recommandés contient un bisulfite c'est-à-dire un sulfite acide avec un neutralisant en excès comme est le carbonate de soude. Il est chimiquement irrationnel et en pratique se comporte assez mal et très irrégulièrement. J'ai très bien démontré dans une étude récente l'inconstance et l'altérabilité du bisulfite de soude (MM. Lumière et Seyewetz ont confirmé cela) ; ce corps qui est en faveur dans les usines de galvanostégie devrait être abandonné je l'ai remplacé par le sulfite de soude cristallisé qu'il est bien plus facile d'avoir pur. J'ai trouvé une petite alcalinité de la liqueur certainement avantageuse et c'est pour cela que j'emploie une petite quantité de carbonate d'ammonium qui se comporte beaucoup mieux que le carbonate de soude, je porte le liquide à l'ébullition et j'obtiens ainsi un mélange dans une condition d'équilibre très stable, car les réactions qui peuvent avoir lieu se produisent. L'acétate alcalin dissous qui se forme et qui est tout ce que nous pouvons considérer d'avoir en plus par respect au bain de M. Grésil, peut être électrolysé autant que l'on veut sans qu'il change. Je ne crois pas à la pureté et constance du sulfite de cuivre qui est recommandé par M. Grésil (produit au reste assez cher) après les nombreuses recherches que j'ai fait sur la stabilité des sulfites en général. Quand on a besoin d'avoir de l'acide sulfureux dans un bain, il n'y a rien de mieux que de l'introduire à l'état de sulfite de soude cristallisé ou de métabisulfite de potassium ($K^2S^2O^5$ qui correspond à $2KHSO^3 - H^2O$) : Ce dernier est le plus stable de tous les sulfites ainsi que je l'ai démontré dans l'étude citée plus haut et comme il est acide, si on l'emploie dans un bain qui doit être neutre, on devra ajouter au bain l'alcali suffisant pour la neutralisation. Je l'ai essayé dernièrement dans le bain de cuivrage en mettant 13 grammes de ce produit au lieu de 30 de sulfite cristallisé et portant à 12 grammes (au lieu de 5) la quantité de carbonate d'ammonium et je l'ai trouvé très convenable.

(1) *Mon. Scient.*, **1904**, juillet, p. 487.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Méthodes employées à la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres

Par **M. H. J. Watson**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, XXII, **1904**, p. 1279).

Les méthodes actuellement employées à la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant des chambres de plomb, reposent sur l'absorption de ces gaz dans une solution de carbonate de sodium, d'hydrate de sodium ou de peroxyde d'hydrogène ; parfois on a recours à un mélange des deux derniers réactifs.

Lorsqu'on emploie l'hydrate de sodium seul, on obtient une acidité plus forte que lorsqu'on utilise l'eau oxygénée seule, et les résultats deviennent plus forts encore quand on a recours à un mélange de ces deux réactifs. Le tableau suivant permet de se rendre compte des résultats obtenus dans une série d'essais. Ces essais ont été faits de la manière suivante : le gaz, dont il s'agissait de déterminer l'acidité totale, a été conduit à travers une série de récipients dont les premiers contenaient l'eau oxygénée et les derniers un mélange d'hydrate de sodium et d'eau oxygénée. Dans quelques cas, l'eau oxygénée n'a été ajoutée qu'avant le titrage Il a été fait usage d'eau oxygénée à 10 $^0/_0$ en volume et de phénolphtaléine comme indicateur. De plus, les flacons d'absorption contenaient de la métaphénylènediamine en solution à 1 $^0/_0$.

Numéro de l'essai	Numéros des flacons d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en c. cubes NaOH N/2	Acidité en grains SO^3 par pied cube	Acidité totale en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale en grains SO^3 par pied cube
1	1	200 c. c. H^2O + 5 c. c. H^2O^2 .	Acide	»	NaOH N/2	2,8	2,8	0,86		
	2	» » .	»	»	»	0,1	0,1	0,03		
	3	» » .	Neutre	»	»	0,0	0,0	—		
	4	» » .	»	»	»	0,0	0,0	—	2,9	0,89
2	1	» » .	Acide	»	»	2,9	2,9	0,89		
	2	» » .	»	»	»	0,1	0,1	0,03		
	3	» » .	Neutre	»	HCl N/2	0,0	0,0	—		
	4	+ 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	»	NaOH N/2	6,1	3,9	1,20	6,9	2,12
3	1	» » .	Acide	»	HCl N/2	3,2	3,2	0,98		
	2	» » .	»	»	NaOH N/2	0,1	0,1	0,03		
	3	+ 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	»	HCl N/2	5,8	4,2	1,29		
	4	» » » .	»	»	»	8,9	1,1	0,33	8,6	2,64
4	1	» » .	Acide	»	»	3,2	3,2	0,98		
	2	+ 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	»	»	5,9	4,1	1,26		
	3	» » » .	»	»	»	8,9	1,1	0,33		
	4	» » » .	»	»	»	9,8	0,2	0,06	8,6	2,64
5	1	» » » .	»	»	»	3,3	6,7	2,06		
	2	» » » .	»	»	»	8,7	1,3	0,40		
	3	» » » .	»	»	»	9,8	0,2	0,06		
	4	» » » .	»	»	»	10,0	0,0	—	8,2	2,52
6	1	+ 10 c. c NaOH N/2.	»	5 c. c.	»	5,4	4,6	1,41		
	2	» » » .	»	»	»	9,0	1,0	0,30		
	3	» » » .	»	»	»	9,6	0,4	0,12		
	4	» » » .	»	»	»	9,9	0,1	0,06	6,1	1,87
7	1	+ 5 c. c. H^2O^2 . . .	Acide	»	NaOH N/2	3,7	3,7	1,14		
	2	+ 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	5 c. c.	HCl N/2	8,8	1,2	0,37		
	3	» » » .	»	»	»	9,2	0,8	0,24		
	4	» » » .	»	»	»	9,8	0,2	0,06	5,9	1,51
8	1	+ 5 c. c. H^2O^2 . . .	Acide	»	NaOH N/2	3,8	3,8	1,17		
	2	» » » .	»	»	»	0,1	0,1	0,03		
	3	+ 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	5 c. c.	HCl N/2	9,3	0,7	0,21		
	4	» » » .	»	»	»	9,5	0,5	0,15	5,1	1,57

Ces résultats prouvent la supériorité de l'hydrate de sodium seul sur l'eau oxygénée seule, au point de vue de l'absorption des gaz acides s'échappant des chambres de plomb. D'autre part, un mélange de ces deux réactifs est meilleur encore, et on obtient les résultats les plus élevés, lorsque les premiers flacons d'absorption contiennent l'eau oxygénée et que le mélange NaOH + H^2O^2 se trouve dans le troisième et le quatrième flacons. On voit aussi que lorsque l'eau oxygénée alcaline se trouve à la suite

de l'eau oxygénée seule, l'augmentation de l'acidité est sensiblement la même dans le quatrième, le troisième et le second flacons, soit respectivement 3,9 ; 4,2 et 4,1 c.c. NaOH $\frac{N}{2}$.

Quelles sont maintenant les causes qui déterminent cette augmentation de l'acidité, lorsque l'alcali ou l'eau oxygénée alcaline se trouve à la suite de l'eau oxygénée seule. Pour résoudre cette question, on a fait un essai dont les résultats se trouvent réunis dans le tableau ci-dessous. Cet essai a été fait en présence de nitrite de sodium, pour voir si tout l'acide sulfureux est oxydé dans les deux premier flacons. S'il n'en était pas ainsi, on devrait admettre qu'il y a mise en liberté d'acide nitreux.

Numéro de l'essai	Numéros des flacons d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le filtrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en c. cubes NaOH N/2	Acidité en grains SO^3 par pied cube	Acidité totale en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale en grains SO^3 par pied cube
9	1	200 c. c. H^2O + 5 c. c. H^2O^2 .	Acide	»	NaOH N/2	3,1	3,1	0,95		
	2	» » .	Acide	»	»	0,1	0,1	0,03		
	3	» + 10 c. c NaAzO^2 N/2.	Neutre	5 c. c.	»	0,0	0,0	—		
	4	» + 5 c. c. H^2O^2 + 10 c. c. NaOH N/2.	Alcaline	»	KCl N/2	6,9	3,1	0,95	6,2	1,91

Le contenu du troisième flacon n'était pas acide, celui du quatrième présentait, au contraire, une forte augmentation de l'acidité.

Cette augmentation ne peut évidemment être due à l'anhydride sulfureux ; elle doit être déterminée par des combinaisons azotées ou bien, comme l'ont antérieurement montré Carpenter et Linder par certains corps sulfo-azotés.

Il se peut que quelques combinaisons azotées échappent à l'absorption dans la tour de Gay-Lussac, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de l'acidité dans le flacon contenant l'eau oxygénée alcaline. C'est pourquoi les gaz, avant d'être dirigés dans le premier flacon d'absorption, ont été forcés de traverser trois grands flacons de Drechsel, contenant chacun 200 centimètres cubes d'acide sulfurique D. 1,84. De cette manière, les gaz qui pourraient échapper à l'absorption dans la tour, seraient retenus, avant leur entrée dans le premier flacon d'absorption. Les résultats obtenus ne diffèrent pas sensiblement de ceux qu'ont fournis les essais précédents, sans bouteilles de Drechsel contenant de l'acide sulfurique.

Numéro de l'essai	Numéros des flacons d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en c. cubes NaOH N/2	Acidité en grains SO^3 par pied cube	Acidité totale en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale en grains SO^3 par pied cube
10-15 Moyenne des six	A, B, C trois flacons de Drechsel, contenant chacune 200 c. c. H^2SO^4, D. 1,84									
	1	200 c. c. H^2O + 5 c. c. H^2O^2 .	Acide	»	NaOH N/2	1,9	1,9	0,58		
	2	» » .	»	»	»	0,2	0,2	0,06		
	3	» + 10 c. c. NaOH N/2	Alcaline	»	HCl N/2	8,5	1,5	0,46		
	4	» »	»	»	»	9,6	0,4	0,12	4,0	1,23

Le contenu de chacune des flacons de Drechsel a été essayé à la métaphénylènediamine : A a donné une coloration brun-jaune, B une très faible coloration, C aucune coloration. Ceci prouve qu'une certaine quantité d'acide nitreux a échappé de la tour, quantité qui a été entièrement absorbée dans le premier flacon de Drechsel. Et cependant l'acidité du troisième flacon, contenant l'eau oxygénée, a augmenté.

En présence de ces résultats, de nouveaux essais ont été faits. Le tableau suivant en rend compte.

Le contenu du troisième flacon, renfermant la métaphénylènediamine, présentait une coloration brun foncé intense, ce qui prouve la présence d'acide nitreux. J'ai constaté qu'il est possible de titrer à la soude caustique même en présence de cette coloration. En employant la phénolphtaléine comme indicateur, la coloration devient plus foncée, aussitôt qu'il y a un excès d'alcali. Nous avons deux bouteilles de Drechsel contenant de l'acide sulfurique fort, destiné à absorber l'acide nitreux qui pourrait échapper à l'absorption dans la tour de Gay-Lussac ; viennent ensuite deux flacons renfermant de l'eau oxygénée, qui oxyde l'acide nitreux à l'état d'acide nitrique. Et cependant on constate la présence d'acide nitreux dans le troisième flacon et, de plus, l'acidité du quatrième et du cinquième flacon, contenant l'eau oxygénée alcaline, a augmenté. Aussi, pour voir ce qui en est, j'ai fait l'essai suivant dont voici les détails :

Numéro de l'essai	Numéro du flacon d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en : en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité en : en grains SO^3 par pied cube	Acidité totale : centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale : grains SO^3 par pied cube
16		A, B deux flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^2SO D. 1,84								
	1	200 c.c. H^2O + 5 c.c. H^2O^2 . . .	Acide	—	NaOH N/2	3,7	3,7	1,14	—	—
	2	» » . . .	»	—	»	0,2	0,2	0,06	—	—
	3	» + 1 c.c. m-phénylène-diamine . . .	Neutre	5 c. c.	»	0,0	0,0	—	—	—
	4	» + 5 c.c. H^2O^2 + 10 c.c. NaOH N/2 . .	Alcaline	—	HCl N/2	9,0	1,0	0,30	—	—
	5	» » . .	»	—	»	9,4	0,6	0,18	5,5	1,69

Numéro de l'essai	Numéro du flacon d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en : centimètres cubes NaOH N/2	Acidité en : grains SO^3 par pied cube	Acidité totale : en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale : en grains SO^3 par pied cube
17		A, B deux flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^2SO^4 D. 1,84								
	1	200 c.c. H^2O + 1 c.c. m-phénylène-diamine . . .	Acide	5 c. c.	NaOH N/2	3,8	3,8	1,17	—	—
	2	» + 5 c.c. H^2O^2 . . .	»	—	»	0,9	0,9	0,27	—	—
	3	» » . . .	»	—	»	0,2	0,2	0,06	—	—
		C flac. de Drechsel contenant 200 c. c. H^2SO^4 D. 1,84								
	4	200 c.c. H^2O + 1 c.c. m-phénylène-diamine . . .	Neutre	5. c c.	»	0,0	0,0	—	—	—
	5	» + 5 c.c. H^2O^2 + 10 c.c. NaOH N/2 . .	Alcaline	—	HCl N/2	8,4	1,6	0,49	—	—
	6	» » . .	»	—	»	9,7	0,3	0,09	6,8	2,09

Numéro de l'essai	Numéro du flacon d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en : centimètres cubes NaOH N/2	Acidité en : grains SO^3 par pied cube	Acidité totale : en centimètres cubes NaOH N/2	Acidité totale : en grains SO^3 par pied cube
18		A, B 2 flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^2SO^4 D. 1,84.								
	1	200 c. c. H^2O	Acide	5 c. c.	NaOH N/2	2,2	2,2	0,67	—	—
	2	»	»	—	»	0,4	0,4	0,12	—	—
	3	» + 5 c. c. H^2O + 10 c.c. NaOH N/2. . .	Alcaline	—	HCl N/2	8,9	1,1	0,33	—	—
	4	» » . . .	»	—	»	9,5	0,5	0,15	4,2	1,29
		A, B 2 flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^3SO^4 D. 1,84								
	1	200 c.c. H^2O + 5 c.c. H^2O^2 . .	Acide	—	NaOH N/2	2,2	2,2	0,67	—	—
	2	» » . .	»	—	»	0,1	0,1	0,03	—	—
	3	» » + 10 c. c. NaOH N/2	Alcaline	—	HCl N/2	8,7	1,3	0,40	—	—
	4	» » »	»	—	»	9,6	0,4	0,12	4,0	1,25

Le contenu du premier flacon ne présentait qu'une très faible coloration. Un centimètre cube prélevé du contenu de la troisième bouteille de Drechsel C, a donné une coloration brune intense avec la métaphénylènediamine ; la coloration produite dans le quatrième flacon était d'un brun virant au jaune.

Les résultats montrent clairement l'absence d'acide nitreux dans le premier flacon, ils montrent encore que l'acide nitreux trouvé est mis en liberté ou produit entre les flacons de Drechsel B et C. A remarquer ici aussi l'augmentation de l'acidité dans les flacons contenant l'eau oxygénée alcaline. Je suis d'avis que l'acide nitreux en présence est dû à la décomposition, par l'eau, de quelque corps sulfo azoté. Ce corps traverse sans décomposition l'acide sulfurique, mais se décompose par l'eau dans le premier flacon. La présence d'eau oxygénée n'est pas nécessaire. On verra, en effet, dans l'essai suivant que la partie sulfurée du corps en question est absorbée dans le deuxième et le troisième flacons, tandis que la portion azotée est simultanément oxydée et absorbée par l'eau oxygénée alcaline dans les flacons suivants. Ce fait expliquerait aussi l'augmentation de l'acidité du contenu de ces flacons. Les essais suivants semblent confirmer cette manière de voir.

L'essai suivant a été fait en vue de comparer la valeurs des agents absorbants employés.

Numéro de l'essai	Numéro du flacon d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en		Acidité totale	
							centimètres cubes NaOH N/2	grains SO^3 par pied cube	en centimètres cubes NaOH N/2	en grains SO^3 par pied cube
		A, B 2 flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^2SO^4 D. 1,84								
20	1	200 c.c. H^2O	Acide	5 c. c.	NaOH N/2	2,3	2,3	0,70	—	—
	2	»	»	—	»	0,3	0.3	0,09	—	—
	3	» + 5 c.c. H^2O^2 . . .	»	—	»	0,2	0,2	0,06	—	—
	4	» » . . .	»	—	»	0,1	0,1	0,03	—	—
	5	» + 10 c.c. NaOH N/2 .	Alcaline	5 c. c.	»	9,6	0,4	0,12	—	—
	6	» » .	»	—	HCl N/2	9,8	0,2	0,06	—	—
	7	» » + 5 c c. H^2O^2	»	—	»	9,1	0,9	0,27	—	—
	8	» » »	»	—	»	9,7	0,3	0,09	—	—
		C flacon de Drechsel, 200 c. c. H^2O + 1 c. c. m-phénylènediamine . .	Neutre	5 c. c.	NaOH N/2	0,0	0,0	—	4,6	1,41

Le troisième flacon de Drechsel C ne présentait qu'une très faible coloration. Cet essai permet de classer les réactifs absorbants employés selon l'ordre de la valeur relative, en commençant par le moins actif. L'eau seule est très peu inférieure à l'eau contenant de l'eau oxygénée, l'alcali et le peroxyde alcalin mélangés sont supérieurs à l'eau oxygénée seule. C'est le peroxyde alcalin qui est le plus actif ; avec ce réactif, une très petite quantité d'acide nitreux échappe à l'absorption.

Dans l'essai suivant, 7 pieds cubes de gaz échappés des chambres de plomb ont été aspirés et forcés de traverser une série de 4 flacons d'absorption. Voici les détails de cet essai.

Numéro de l'essai	Numéro du flacon d'absorption	Réactif absorbant	Réaction	H^2O^2 ajoutée avant le titrage	Titré avec	Centimètres cubes nécessaires	Acidité en		Acidité totale	
							centimètres cubes NaOH N/2	grains SO^3 par pied cube	en centimètres cubes NaOH N/2	en grains SO^3 par pied cube
		A, B 2 flacons de Drechsel contenant chacun 200 c. c. H^2SO^4 D. 1,84								
20	1	200 c.c. H^2O + 5 c.c. H^2O^2 . . .	Acide	—	NaOH N/2	16,6	16,6	0,73	—	—
	2	» » . . .	»	—	»	5,1	5,1	0,22	—	—
	3	» » + 10 c. c. NaOH N/2	Alcaline	—	HCl N/2	2,0	8,0	0,35	—	—
	4	» » » .	»	—	»	6,4	3,8	0,14	33,3	1,46

Les contenus des deux premiers flacons ont été mélangés, et on y a dosé l'acide sulfurique par voie gravimétrique, après l'avoir précipité par le chlorure de baryum. On a trouvé, de cette manière, 0,884 grains SO^3 par pied cube. L'acidité des deux premiers flacons est représentée par 0,954 grains SO^3 par pied cube. La légère différence entre le dosage gravimétrique et le dosage titrimétrique est probablement due à l'oxydation d'une certaine quantité d'acide nitreux à l'état d'acide nitrique.

Les contenus des deux derniers flacons ont été également mélangés et, après acidification par l'acide chlorhydrique, ils ont été chauffés à ébullition et traités par une solution bouillante de chlorure de baryum. Il y avait formation d'un léger trouble seulement et le sulfate de baryum précipité n'a pu être dosé.

Les résultats de cet essai ne laissent aucun doute sur l'absence d'anhydride sulfureux dans les deux

derniers flacons et prouvent aussi, me semble-t-il, que l'acidité de ces flacons est due à l'oxydation, par le peroxyde alcalin, de quelque combinaison nitreuse, mise en liberté dans les flacons précédents, mais n'ayant pu être absorbée par l'eau ou par le peroxyde neutre.

Il est donc démontré, qu'au point de vue de la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant des chambres de plomb, l'eau oxygénée seule, employée comme réactif absorbant, est de beaucoup inférieure à l'alcali ou à l'eau oxygénée alcaline. Ce dernier réactif est le plus actif.

Lorsqu'on aspire les gaz à travers une série de flacons, il est recommandable de prendre cinq flacons. Dans les deux premiers, on introduira de l'eau oxygénée telle quelle, et dans les trois derniers, de l'eau oxygénée alcaline. De cette manière, on obtiendra les résultats les plus élevés et, de plus, on aura un moyen de déterminer la perte en nitrate, grâce à la présence d'une combinaison azoteuse qui semble se trouver dans les gaz qui s'échappent des chambres de plomb, combinaison dont il n'a pas été tenu compte jusqu'à présent. Considérons, par exemple l'essai, 21. Dans les deux premiers flacons on a trouvé par voie volumétrique, une acidité correspondant à 0,954 grains SO^3 par pied cube. En calculant, d'autre part, l'acidité des deux derniers flacons, à l'état d'acide nitrique, on obtient 0,805 grains $HAzO^3$ par pied cube. Dès lors, les fuites déterminées par cette méthode pourront être représentées de la manière suivante : 0,954 SO^3 et 0,805 $HAzO^3$ par pied cube.

Avant de terminer cet article, je crois devoir décrire encore les résultats de quelques essais faits avec des solutions diluées de nitrite de sodium, d'acide sulfurique et d'eau oxygénée. Deux solutions ont été faites comme suit :

1. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, 2 c. c. $H^2SO^4\ \frac{N}{2}$, 2,5 c. c. H^2O^2 ;

2. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, pas de H^2SO^4, 2,5 c. c. H^2O^2

Aussitôt le mélange fait, 20 centimètres cubes ont été prélevés de chacune des deux solutions et soumis à l'essai à la métaphenylènediamine.

1 Coloration. — 2. Pas de coloration.

L'essai fait une heure après que le mélange eut été fait et portant également sur 20 centimètres cubes, a donné les résultats suivants :

1. Coloration jaune clair. — 2. Pas de coloration.

Deux autres solutions ont été faites :

1. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, pas de H^2SO^4, 1,0 c. c. H^2O^2 ;

2. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, pas de H^2SO^4, 1,5 c. c. H^2O.

Aussitôt le mélange fait, 20 centimètres cubes de chaque solution ont été essayés à la m-phénylène-diamine :

1. Pas de coloration. — 2. Pas de coloration.

1,5 c. c. $H^2O^4\ \frac{N}{2}$, a été ajouté au restant des deux solutions et 20 centimètres cubes en ont été essayés :

1. Coloration brun-foncé. — 2. Coloration brun-foncé.

Deux heures après l'addition de l'acide :

1. Coloration brune tirant sur le jaune. — 2. Coloration jaune clair.

Deux nouvelles solutions ont été préparées :

1. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, 2 c. c. $H^2SO^4\ \frac{N}{2}$, 2,5 c. c. H^2O^2 ;

2. 150 c. c. H^2O, 2 c. c. $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, pas de H^2SO^4, 2,5 c. c. H^2O.

Après mélange, les deux solutions ont été abandonnées pendant une heure et titrées alors à la soude demi-normale, en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Voici les résultats obtenus :

1. 2,2 c. c. $NaOH\ \frac{N}{2}$, avant l'apparition de la réaction alcaline ;

2. 1 goutte $NaOH\ \frac{N}{2}$, donne la réaction alcaline.

Une autre solution, composée de 150 centimètres cubes H^2O, 2 centimètres cubes $NaAzO^2\ \frac{N}{2}$, 2 centimètres cubes $H^2SO^4\ \frac{N}{2}$, a été abandonnée pendant une heure et titrée ensuite à la soude demi-normale, dont 2 centimètres cubes sont nécessaires pour neutraliser l'acide.

Ces résultats montrent clairement qu'il n'y a pas d'acide nitreux, lorsqu'on mélange des solutions de nitrite de sodium et d'eau oxygénée. Je dois ajouter seulement, que je n'étais pas à même d'élucider pourquoi il a été nécessaire d'employer 0,2 c. c. plus d'alcali qu'il ne faudrait, dans le n° 1 de l'avant-dernier essai.

Préparation du cyanogène par voie humide d'après Knublauch

Par MM. **W. P. Jorissen** et **J. Rutten.**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLVI, p. 716.)

Dans cet article, nous nous proposons de décrire les essais que nous avons faits sur l'absorption du cyanogène, telle qu'elle est opérée par l'un de nous, depuis novembre 1901, à l'usine à gaz de La Haye(1).

Le procédé suivi n'est, en somme, qu'une modification du procédé Knublauch. Dans le choix d'un procédé industriel, il fallait tenir compte du fait que l'ammoniaque devait être livrée à l'état d'eau ammoniacale concentrée.

De plus, il était désirable d'écouler les combinaisons cyanogénées sous forme de ferrocyanure de potassium.

Composition du gaz. — Le gaz non épuré renferme, en moyenne, 325 grammes d'ammoniaque et 185 grammes d'acide cyanhydrique par 100 mètres cubes, et, de plus, 2-3 °/₀ en volume d'acide carbonique et plus de 1 °/₀ en volume d'hydrogène sulfuré, soit 4000-6000 grammes d'acide carbonique et 1500 grammes d'hydrogène sulfuré par 100 mètres cubes.

Après élimination du goudron, le gaz est mis en contact, dans un laveur à naphtaline et à cyanogène, système Kirkham avec le liquide d'absorption.

Composition du liquide d'absorption. — On prépare ce liquide en précipitant une solution de sulfate ferreux par la soude en excès suffisant, en lavant bien le précipité, qui se forme avec dégagement d'acide carbonique, et en mettant le précipité en suspension dans la quantité voulue de solution de potasse.

Conservé à l'abri de l'air, le précipité consiste en carbonate ferreux basique $FeCO^3 . Fe(OH)^2$. Dans cette combinaison, l'acide carbonique se trouve dans le rapport de $\frac{CO^2}{Fe} = 0,39$.

L'analyse d'un précipité légèrement oxydé a donné 0,174 gr. CO^2 et 0,585 gr. Fe^2O^3, soit $\frac{CO^2}{Fe} = 0,42$; dans un précipité plus profondément oxydé, on a trouvé 0,209 gr. CO^2 et 0,832 gr. Fe^2O^3, soit $\frac{CO^2}{Fe} = 6,36$. Dans le premier précipité 15 °/₀ environ ont été oxydés, dans le second, 33 °/₀ environ. L'oxydation commence par la portion $Fe(OH)^2$. Le carbonate ferreux basique a été préparé en partant de 600 kilos environ de sulfate ferreux, et cette quantité suffit, avec 300-600 kilos de potasse à produire 3 à 6 mètres cubes de liquide d'absorption. Il n'y a que de petites quantités d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré qui sont retenues dans l'épurateur, du moins retenues d'une manière durable, comme le prouve l'analyse du gaz avant et après son passage à travers l'épurateur.

Les gaz solubles donnent naissance dans le liquide à plusieurs corps ou à leurs ions, corps parmi lesquels le ferrocyanure de potassium est le plus important. Le précipité renferme à la fin, entre autre, du sulfure de fer, du bleu de Prusse $(AzH^4)^2 Fe.Fe(CAz)^6$ et $K^2Fe. Fe(CAz)^6$.

Utilisation du liquide d'absorption épuisé à la préparation de ferrocyanure de potassium et d'ammoniaque. — Liquide et précipité sont soumis à l'action du gaz jusqu'à ce qu'ils puissent être considérés comme saturés. Le liquide est soumis alors à un filtre-presse, et la solution claire est transvasée dans un appareil distillatoire de Feldmann modifié, d'où il sort exempt d'ammoniaque. Dans la distillation de l'ammoniaque, que l'on condense sous forme d'eau ammoniacale concentrée, il se forme dans le liquide une petite quantité d'un précipité composé en majeure partie, de ferroferricyanure d'ammonium et de ferroferricyanure de potassium. On récupère ce précipité, et le liquide, encore chaud, est immédiatement concentré dans le vide, jusqu'à ce qu'il ait la force voulue.

Par cristallisation et recristallisation, on obtient finalement du ferrocyanure de potassium très pur.

Quant aux combinaisons cyanogénées contenues dans le gâteau comprimé, on les transforme presque quantitativement en ferrocyanure de potassium, au moyen d'une solution concentrée d'hydrate de potassium, tandis qu'on obtient, comme produit accessoire, de l'eau ammoniacale.

L'opération se fait dans une chaudière, pourvue d'un appareil agitateur et d'une double enveloppe. Le liquide obtenu est réuni aux autres solutions de ferrocyanure de potassium et le tout est concentré, tandis que toutes les lessives résiduaires sont de nouveau employées dans l'épurateur. On n'a pas de déchets ; une fois par an, les lessives sont entièrement débarassées des matières étrangères que renfermaient les produits chimiques employés, et, de plus, on élimine, de temps en temps, par cristallisation fractionnée, les petites quantités de sulfate en présence. Bien que cette méthode pour le traitement du gâteau comprimé soit assez coûteuse, on doit pourtant, vu sa simplicité, lui donner la préférence sur l'extraction à la chaux, beaucoup plus difficile, par suite de la présence de $K^2Fe Fe(CAz)^6$ dans le gâteau comprimé.

Réaction entre le carbonate ferreux basique et l'hydrogène sulfuré. Il va sans dire que le liquide d'absorption renfermera des ions de cyanogène. Il est vrai qu'ils n'y seront pas en quantité bien considérable, malgré la présence de potasse et d'ammoniaque, à même de se combiner à l'acide cyanhydrique. L'acide carbonique en grand excès, en effet, décompose les cyanures. Or, il y aura une réaction entre les ions de cyanogène et le sulfure de fer, avec formation d'ions de ferrocyanogène et, de plus, la concentration étant suffisamment grande, de $K^2FeFe(CAz)^6$ et de $(AzH^4)^2 FeFe(CAz)^6$ insolubles.

Aussitôt que les ions de cyanogène sont consommés, il s'en forme de nouveaux aux dépens de l'acide cyanhydrique. Les ions de soufre formés peuvent reformer du sulfure de fer ou bien s'échapper sous forme d'hydrogène sulfuré.

---

(1) Pour la description détaillée de la méthode, voir J. Rutten, *Het Gas.*, **1902**, 182 et *Journ. of Gaslighting*, 30 septembre **1902**.

Déjà en 1841, Liebig (1) avait trouvé que le sulfure de fer donne naissance, avec une solution de cyanure de potassium, à du ferrocyanure de potassium et du sulfure de potassium, même en présence d'hydrate ou de carbonate de potassium. Haidlen et Fresenius (2) avaient fait la même constatation.

Voici ce qu'ils disent à ce sujet : « Le sulfure ferreux fraîchement précipité se dissout difficilement à chaud, dans une grande quantité de cyanure de potassium, mais il s'y dissout facilement et rapidement, par l'addition de potasse caustique. Le liquide, coloré en jaune brun, renferme alors du ferrocyanure de potassium et du sulfure de potassium ».

Ce n'est qu'une étude plus approfondie qui pourra montrer, si, en partant d'ions de cyanogène et de sulfure ferreux, il y a formation directe d'ions de ferrocyanogène ou bien s'il y a d'abord formation de cyanure ferreux (3).

Combinaisons insolubles du ferriferrocyanogène. — Williamson a décrit un sel dont la composition serait $K^2FeFe(CAz)^6$ et qui se formerait en partant du ferrocyanure de potassium et d'acide sulfurique dilué. D'après Wyrouboff (4), la composition de ce sel, blanc à l'état de pureté, est $K^8Fe^6\,[Fe(CAz^6)]^5$. Cette formule exige le rapport K : Fe : Fe = 1 : 1,077 : 0,897, celle de Williamson 1 : 0,718 : 0,718, tandis que Wyrouboff a trouvé 1 : 1 : 0,823.

En partant de ferrocyanure de potassium et de sulfate ferreux, il a obtenu le même sel, qu'il est difficile de préparer entièrement exempt de sulfate de potassium et pour lequel il a trouvé K : Fe : Fe = 1 : 1,047 : 0,888. Il a également préparé le sel $(AzH^4)^2\,Fe\,Fe(CAz)^6$, au moyen de $K^4[Fe(CAz)^6]^2$ et de AzH^4Cl, et cela dans des conditions qu'il était difficile de préciser avec exactitude. Ce corps est bleu clair. L'analyse a donné :

	Calculé		Trouvé	
CAz	0,5165		—	
Fe	0,1855	0,371	0,1921	0,370
»	0,1855		0,1775	
AzH^4	0,1125		0,0980	

Ce sel est stable et ne peut être décomposé selon Wyrouboff, que par fusion avec la potasse caustique. D'après Buch, ce sel peut également se former dans son procédé, au moyen de $(AzH^4)^4\,Fe(CAz)^6$ et FeS, suivant l'équation $(AzH^4)^4Fe(CAz)^6 + FeS = (AzH^4)^2\,FeFe(CAz)^6 + H^2S + 2AzH^3$. Selon Nauss (5), il y a formation, dans le procédé de Knublauch, de $Na^2FeFe\,(CAz)^6$, aux dépens de $Na^4Fe\,(CAz)^6$, pour peu qu'il y ait Fe en excès.

Il faut rappeler encore qu'Etard et Bémont (6) représentent de la manière suivante l'action du ferrocyanure de potassium sur le chlorure d'ammonium à la température d'ébullition.

$$2\,K^4Fe\,(CAz)^6 + 6\,AzH^4Cl = K^2Fe\,Fe\,(CAz)^6 + 6\,AzH^4CAz + 6\,KCl.$$

Une réaction analogue a peut-être lieu dans le liquide d'absorption, par l'action du sulfure d'ammonium, qui, chauffé avec le ferrocyanure de potassium, donne naissance à un précipité contenant du cyanogène. En chassant par la chaleur l'ammoniaque du liquide d'absorption, le même phénomène se manifeste probablement. Au point de vue pratique, la quantité de la combinaison potassique insoluble ainsi obtenue peut-être négligée.

Finalement, il convient de rappeler ici encore une combinaison insoluble se rencontrant, d'après Bunte (7), dans la limonite qu'on emploie pour retenir le cyanogène.

Après traitement au sulfure de carbone et à l'eau, la masse contenait encore une combinaison ammoniacale. En chauffant avec de la soude caustique, il y avait mise en liberté d'ammoniaque et formation de ferrocyanure de sodium soluble. Bunte a trouvé le rapport AzH^3 : CAz = approximativement 17 : 156, et il a assigné à la combinaison insoluble la formule $(AzH^4)^2\,Fe^2[Fe(CAz)^6]$, qu'on peut écrire plus simplement $AzH^4FeFe(CAz)^6$. Cependant il trouvait fréquemment aussi moins d'ammoniaque.

Partie expérimentale.

Ferroferricyanure d'ammonium insoluble.

a) Le gaz non épuré, dont la composition a été décrite plus haut, donnait, par l'action de carbonate ferreux basique en suspension dans l'eau, une combinaison insoluble. Cette combinaison contenait plus ou moins de bleu de Prusse, par suite de la présence d'une certaine quantité d'hydrate ferrique dans le carbonate ferreux basique partiellement oxydé. L'analyse d'un produit peu oxydé a donné : 8,5 % AzH^3 et 37,67 % CAz, c'est-à-dire un rapport de AzH^3 : CAz = 1 : 4,68. La formule $(AzH^4)^2Fe\,Fe\,(CAz)^6$ exige en rapport 1 : 4,59.

b) Du sulfure ferreux contenant du carbonate ferreux, préparé par l'action, à l'abri de l'air, d'hydrogène sulfuré sur le carbonate ferreux basique, a été chauffé avec un excès d'une solution de ferrocyanure d'ammonium. Le corps insoluble, parfaitement lavé, contenait du cyanogène.

c) Le précipité obtenu par l'action, à chaud, d'une solution de ferrocyanure d'ammonium sur le carbonate ferreux basique contenait après lavage parfait, du cyanogène.

d) Du sulfure ferreux a été chauffé avec un excès d'une solution de ferrocyanure d'ammonium. Dans le précipité, suffisamment lavé à l'eau, on a dosé l'ammoniaque et le cyanogène et on a trouvé un

(1) *Lieb. Ann.*, 38, 27. — (2) *Lieb. Ann.*, 43, 133 (**1842**).
(3) M. le Dr Smits d'Amsterdam nous a communiqué qu'il est occupé à déterminer la vitesse de réaction entre le sulfure ferreux et le cyanure de potassium.
(4) *Ann. chim. Phys.*, (5) 8, 461 (**1876**). — (5) *Journ. Gasbel. u. Wasservers.*, **1902**, 953.
(6) *Compt. rend.*, 100, 108 (**1885**). — (7) *Journ. Gasbel. u. Wasservers.*, **1888**, 542.

rapport de AzH^3 : CAz = 1 : 5, 21, tandis que la formule $(AzH^4)^2$ Fe $Fe(CAz)^6$ exige le rapport de 1 : 4,58. Il y avait donc un excès de cyanogène.

Ce fait ne doit pas surprendre, car Etard et Bémont [1] ont montré qu'en solution, le ferrocyanure d'ammonium se décompose, avec formation, entre autre, de cyanure d'ammonium. Nous avons pu nous assurer facilement de cette décomposition. En chauffant une solution de ferrocyanure d'ammonium, il y avait formation d'un précipité bleu insoluble, pendant que du cyanure d'ammonium, s'échappant avec la vapeur d'eau, produisait, dans une solution de nitrate d'argent, un précipité de cyanure d'argent.

Nous avons fait deux essais quantitatifs avec un produit contenant 72,5 % $(AzH^4)^4$ Fe $(CAz)^6$. 1 gramme en a été chauffé avec 100 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce que la solution fût presqu'entièrement évaporée. Après addition d'eau, cette opération a été répétée deux fois encore. Il ne se produisait finalement qu'un léger trouble dans la solution de nitrate d'argent.

Le cyanure d'argent a été lavé et transformé alors en argent métallique.

Nous avons obtenu 0,639 et 0,649 gr. d'argent, chiffres qui permettent de calculer que 0,154 et 0,157 gr. CAz se sont échappés sous forme de cyanure d'ammonium.

Suivant l'équation $(2AzH^4)^4Fe(CAz)^6 = (AzH^4)^2Fe\ Fe(CAz)^6 + 6\ AzH^4CAz$, il aurait dû s'échapper 0,199 gr. CAz.

Il y avait donc dans le précipité plus de cyanogène que ne l'exige la formule $(AzH^4)^2FeFe\ (CAz)^6$. La coloration bleu forcé, due à l'oxydation, indique également la présence d'un autre corps encore. Ce résultat corrobore l'analyse du corps insoluble, qui se forme par l'action, à chaud, du sulfure ferreux sur une solution de ferrocyanure d'ammonium.

Il est clair que, vu la présence simultanée d'ions d'ammonium et de ferrocyanure et de sulfure ferreux, il peut y avoir formation de ferroferricyanure d'ammonium dans le liquide d'absorption.

Les solutions de carbonate de potassium le décomposent très peu ou pas du tout, tandis qu'il n'est pas décomposé par les solutions concentrées d'hydrate de potassium.

C'est pourquoi ce dernier réactif débarrasse le gâteau comprimé de la combinaison cyanogénée insoluble.

Ferroferricyanure de potassium insoluble

a) Du sulfure ferreux, fraîchement précipité et parfaitement lavé à l'eau, chargée d'hydrogène sulfuré, a été chauffé, à l'abri de l'air, avec une solution de ferro cyanure de potassium. Il a été possible de constater la présence de cyanogène dans le précipité insoluble, ce qui était également le cas, même en chauffant en présence de potasse (10 %).

Un grand excès de potasse n'est pas favorable et il en est de même du sulfure de potassium, en quantité suffisante.

En chauffant la solution de ferrocyanure de potassium avec du sulfure ferreux, la solution devient alcaline et il y a dégagement d'hydrogène sulfuré suivant, semble-t-il, l'équation.

$$K^4Fe\ (CAz)^6 + FeS = K^2Fe\ Fe\ (CAz)^6 + K^2S.$$

Ce dernier se décompose par l'eau.

b) Le précipité, obtenu en chauffant du carbonate ferreux basique avec une solution de ferrocyanure de potassium, renferme du cyanogène.

c) Il n'y a pas de cyanogène dans le précipité obtenu en chauffant du sulfure ferreux avec une solution de ferrocyanure de potassium, en présence d'un excès de potasse caustique.

d) En remplaçant la potasse caustique par l'ammoniaque, le précipité renferme des traces de cyanogène.

e) Après traitement par la potasse caustique et lavage avec une très grande quantité d'eau chaude, du gâteau comprimé, provenant de l'usine de La Haye, a été chauffé avec de l'acide sulfurique fumant. Dans le col du ballon de décomposition, il se formait un sublimé de soufre. Après quelques heures, on a étendu d'eau et filtré. Il ne restait sur le filtre qu'un faible résidu. Dans le filtrat, le fer a été précipité de la manière habituelle, et après élimination du sulfate d'ammonium (par calcination) et des autres sulfates (par le chlorure de baryum), on a déterminé la teneur en potassium. Le chlorure platinique a été réduit à l'état de platine métallique par le formiate de sodium, 4,830 gr. de gâteau (humide) ont donné 1,941 gr. Fe^2O^3 et 0,140 gr. Pt., ce qui correspond à 1,3587 gr. Fe et 0,0678 gr. K^2O ou bien 0,059 mol. $K^2Fe\ Fe\ (CAz)^6$ pour 1 molécule $FeCO^3$. Fe $(OH)^2$.

Le gâteau comprimé, n'ayant pas été traité à la potasse caustique, mais complètement lavé avec une très grande quantité d'eau bouillante, a donné les résultats suivants :

4,210 gr. ont donné 1,313 gr. Fe^2O^3 et 0,313 gr. Pt, ce qui correspond à 0,7294 gr. Fe et 0,1515 gr. K^2O, soit 0,246 mol. $K^2FeFe\ (CAz)^6$ pour 1 molécule $FeCO^3Fe\ (OH)^2$. Cette combinaison insoluble est difficilement décomposé par une solution de carbonate de potassium, mais assez facilement par une solution d'hydrate de potassium.

Formation de bleu de Prusse. — Il va sans dire qu'il ne se forme que peu de bleu de Prusse, lorsque le liquide d'absorption est aussi peu oxydé que possible.

Cependant, en pratique, on ne peut pas éviter l'oxydation. D'autre part, une partie d'hydrate ferrique est de nouveau réduit par l'hydrogène sulfuré et, c'est là une preuve, de la présence de soufre dans le gâteau.

Un excès de potasse dans le liquide d'absorption réduit à un minimum la formation de bleu de Prusse et des autres combinaisons cyanogénées insolubles. Lorsqu'il y a 20 % d'hydrate de potassium en présence, on peut obtenir un gâteau pratiquement exempt de cyanogène. Pour obtenir ce résultat, il ne faut pas laisser passer trop de gaz, s'arrêter, par exemple, lorsqu'il s'est formé 100 grammes $K^4Fe(CAz)^6$ par litre. Mais ce procédé ne peut être employé avec succès, par suite de la présence dans le gaz, d'environ 2 % CO^2, qui transforme KOH en K^2CO^3. La potasse caustique à prix élevé serait donc employée

(1) *Compt. rend.*, C, 108 (**1885**).

à retenir l'acide carbonique et les lessives destinées à la préparation de ferrocyanure de potassium, contiendraient de plus en plus de carbonate et de moins en moins d'hydrate de potassium. En outre, il est très onéreux d'expulser l'acide carbonique des lessives.

Formation de sulfocyanogène. — Selon Feld (1), l'absorption de l'ammoniaque devrait précéder la préparation de cyanogène, pour empêcher les pertes en cyanogène par formation de sulfocyanogène.

Cependant il a été constaté à l'usine de La Haye qu'il n'y a pas formation de combinaisons sulfocyanogénées, bien que le gaz ne fût pas débarrassé d'ammoniaque au préalable. On n'a pas observé que le ferrocyanure de potassium fût souillé par la présence de combinaisons sulfocyanogénées, bien qu'on ait travaillé pendant une année avec les mêmes lessives. La perte en cyanogène est de 2 °/₀ en moyenne. Les analyses du gaz cyanogéné, faites journellement pendant un mois, indiquent une quantité de cyanogène correspondant à 4,90 gr. de ferrocyanure de potassium par mètre cube, pendant qu'on obtient, durant une année 4,87 gr. par mètre cube. Il résulte de tout ceci qu'il n'y a pas de pertes sensibles en cyanogène en travaillant d'après le procédé Knublauch, du moins avec le mode opératoire suivi à La Haye.

Fabrication des cyanures

Par **M. L. Grossmann**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, XXII, p. 1327.)

On trouvera une bibliographie complète, jusqu'à 1902, de la fabrication des cyanures dans un excellent ouvrage, paru en 1903, de R. Robine et M. Lenglen : « L'industrie des cyanures ».

D'une manière générale, les méthodes employées et les méthodes proposées pour la fabrication des cyanures, sont basées sur les principes suivants :

1° Transformation de ferrocyanure en cyanure, par fusion avec du sodium métallique ou d'autres substances ; 2° Action de l'ammoniaque sur un mélange de charbon et de carbonate de potassium ou d'un autre sel potassique ; 3° Action de l'ammoniaque sur le sodium métallique ; 4° Action de l'azote sur un mélange de charbon et de carbonate de potassium ou d'un autre sel potassique ; 5° Fusion de sulfocyanures ; 6° Oxydation de sulfocyanures en solution ; 7° Traitement de la « Schlempe ».

Un petit nombre de ces procédés sont plus ou moins connus.

Dans un grand nombre de cas, les difficultés, au point de vue de la préparation de cyanures, ont été et sont plus grandes qu'il ne semble de prime abord. Car il ne s'agit pas seulement de préparer un produit plus ou moins cyanogéné, il faut que le produit fini renferme au moins 98 °/₀ de cyanure de potassium et que, de plus, il soit exempt de certaines impuretés, les sulfures notamment.

Comme il est excessivement difficile d'avoir des matières premières exemptes de sulfates, comme, d'autre part, à la température de fusion, les sulfates sont réduits par le cyanure en sulfures, on conçoit aisément que cette impureté, très préjudiciable, se rencontre dans la presque totalité des cyanures, préparés par un procédé de fusion.

A l'heure actuelle, la question la plus importante, au point de vue de la fabrication des cyanures, consiste à trouver le procéde le moins cher. Faudra-t-il prendre pour point de départ le cyanogène récupéré du gaz de houille ou bien sera-t-il plus avantageux d'avoir recours à des procédés synthétiques ?

Dans sa communication au Congrès International de chimie appliquée de Berlin, M. Beilby avait abordé cette question et il avait conclu, que l'avenir de la préparation des cyanures, se trouvait dans les procédés synthétiques. Mais, bien que nul ne soit plus compétent que Beilby pour parler cyanures, je ne peux accepter les conclusions de cet auteur, conclusions qu'il tire des chiffres réunis et cités par lui.

Il est certain, qu'à l'heure actuelle, les fabriques de cyanures produisent trop et qu'il n'y a pas équilibre entre l'offre et la demande. Le Transvaal qui, avant la guerre, consommait près de 3000 tonnes de cyanures par an, a été fermé au marché pendant trois ans, ce qui a eu pour conséquence une perte de 8000 tonnes pour les nations productives de cyanures. Même maintenant il n'emploie que la moitié de la quantité qu'il avait consommée avant la guerre, et une grande partie de cette quantité est livrée, suivant des contrats anciens, à des prix très favorables, et cela par des fabriques qui travaillent encore d'après des méthodes anciennes ou relativement anciennes.

Il faut que la consommation du Transvaal redevienne normale, et même plus que normale, avant qu'il soit possible de se prononcer en faveur de tel ou tel procédé, comme étant le meilleur et le moins coûteux.

Le cyanogène, provenant des usines à gaz, est à l'état de ferrocyanure ou de sulfocyanure. Chacun de ces produits renferme, à l'état de combinaison sodique, une quantité de cyanogène correspondant à 21 °/₀ d'ammoniaque. En admettant que l'ammoniaque revient à 45 livres la tonne, la valeur du cyanogène est de 9 livres 10 shillings environ par tonne de ferrocyanogène. La soude caustique revient à environ 5 livres 10 schellings la tonne. Il en résulte que la valeur intrinsèque est de 15 livres la tonne, non compris la main d'œuvre et les frais généraux.

Tous les fabricants de cyanures savent fort bien que la purification des cyanures constitue un des problèmes les plus difficiles, problème qui n'a pas été résolu d'une manière satisfaisante.

Purifier, par exemple, un cyanure contenant des sulfocyanures, des ferrocyanures, des sulfures, des carbonates et autres corps similaires, est une tâche qui demande beaucoup de frais et de travail.

D'autre part, il est très facile de transformer un cyanure chargé d'impuretés en un ferrocyanure très pur, de sorte que si on pouvait retransformer, à peu de frais, ce ferrocyanure en cyanure pur, on réaliserait une grande économie. Ce sont ces considérations qui m'ont engagé à examiner de plus près la question s'il ne serait pas possible de trouver un procédé permettant de transformer, à peu de frais, les ferrocyanures en cyanures purs.

(1) *Journ. Gasbel. u. Wasservers.*, **1902**, 13 décembre, p. 934.

Un des côtés les plus intéressants de la chimie industrielle est qu'un grand nombre de procédés les plus simples, connus depuis fort longtemps et employés dans les laboratoires, n'ont pu recevoir une application pratique sur une grande échelle, faute d'un matériel mécanique approprié. Parmi ces procédés, il convient de changer le procédé de préparation de l'acide prussique, par distillation du ferrocyanure avec l'acide sulfurique.

Cette réaction a été découverte par Scheele, dès 1782, et depuis, le procédé a été étudié par un grand nombre d'auteurs. Mais aucun d'eux n'est parvenu à en faire un procédé industriel. Il se peut que les dangers que présente cette réaction s'y soient opposés, et, d'un autre côté, la réaction a été étudié surtout au point de vue chimico-pharmaceutique, dans le but de préparer de l'acide prussique officinal. Il est évident que, dans ces conditions, les frais de préparation se trouvaient à l'arrière plan. C'est ainsi qu'il n'a pas été tenu compte du fait qu'une partie seulement de cyanogène disponible se dégage sous forme d'acide cyanhydrique. Or, il fallait, avant tout, rendre le procédé rigoureusement quantitatif avant de songer à en faire un procédé industriel.

En étudiant les propriétés du résidu provenant de la distillation du ferrocyanure avec un acide, Erlenmeyer avait constaté que le résidu insoluble de ferro-ferricyanure de potassium pouvait être quantitativement transformé en ferrocyanure, en le chauffant avec la potasse caustique. La réaction se ferait d'après l'équation.

$$K^4Fe^2\,(CAz)^6 + 2\,KOH = K^4Fe\,(CAz)^6 + 2\,Fe\,(OH)^2.$$

Mais en examinant de plus près le côté quantitatif de cette réaction, j'ai trouvé qu'en réalité, elle ne se fait pas de cette manière. Le rendement était toujours inférieur à la théorie, ne représentant que 70-80 % de ferrocyanure qu'on devrait obtenir. Je me suis demandé alors s'il n'y aurait pas moyen de récupérer le ferrocyanure, en chauffant le sel d'Everitt en vase clos avec de la soude caustique, de manière à produire du ferrocyanure de sodium et de l'hydrate ferreux. Or, j'ai trouvé qu'en insufflant de l'air dans la masse en ébullition, de manière à oxyder l'hydrate ferreux, le ferrocyanure peut être récupéré quantitativement.

Ce fait prouve donc que l'oxyde ferrique et le ferrocyanure ne donnent pas naissance à une combinaison insoluble, tandis que l'hydrate ferreux et le ferrocyanure produisent une combinaison insoluble. J'ai constaté, de plus, que même en opérant toujours dans des conditions identiques, le rendement en ferrocyanure n'est pas absolument constant, tout en oscillant sensiblement autour de la moitié.

Les réactions sur lesquelles est basé le procédé que j'ai imaginé peuvent être représentées par les équations suivantes :

(1) $2\,Na^4Fe\,(CAz)^6 + (3 + x)\,H^2SO^4 = 6\,HCAz + Na^2Fe^2\,(CAz)^6 + 3\,Na^2SO^4 + x\,H^2SO^4$

(2) $3\,Na^2Fe^2\,(CAz)^6 + 6\,NaOH + y\,O = 3\,Na^4Fe\,(CAz)^6 + Fe^2O^3\,(3 + y) + 3\,H^2O$

(3) $NaOH + HCAz = NaCAz + H^2O.$

Dans ces équations, x représente un nombre supérieur à l'unité et inférieur à trois, y l'unité ou même un peu plus. Bien que chacune de ces réactions prises isolément ne se fassent pas d'une façon rigoureusement quantitative, on obtient néanmoins des résultats quantitatifs, si on prend en considération l'ensemble de ces réactions. Ainsi, par exemple, il a été obtenu avec 133,1 livres de ferrocyanure de sodium, une quantité de cyanogène, sous forme d'acide cyanhydrique, correspondant à 132,1 livres de ferrocyanure de sodium, soit un rendement de 99,3 %. Dans la perte de 0,7 % étant due, en grande partie, à l'évaporation à sec.

Voici, d'une manière générale, en quoi consiste mon procédé (1). On verse dans une solution de ferrocyanure de sodium la quantité nécessaire d'acide sulfurique de concentration voulue, et on recueille l'acide cyanhydrique mis en liberté dans la potasse ou la soude caustique, ou dans un mélange des deux. On opère la distillation dans le vide partiel, et les appareils sont disposés de telle manière, que les ouvriers soient à l'abri de tout accident. La solution de cyanure obtenue est évaporée dans un appareil à vide de construction spéciale, ce qui donne naissance à des pelotes exemptes de toute poussière et très pures. Il est curieux de constater que ces pelotes, constituées par du cyanure hydraté, se dissolvent dans l'eau plus facilement que le produit fondu. Lorsqu'il s'agit de préparer du cyanure fondu, on peut y arriver aisément en désséchant plus profondément le cyanure et en soumettant à la fusion la poudre ainsi obtenue. Mais j'estime qu'il est préférable de ne pas fondre le cyanure, car le produit qu'on obtient de cette manière renferme toujours au moins des traces de sulfure, tandisque le cyanure préparé par voie humide en est entièrement exempt.

La première équation permet de voir que la réaction est accompagnée de la formation du sulfate de sodium, et j'ai basé sur ce fait un procédé

(4) $2\,HCAz + Ca\,(OH)^2 + Na^2SO^4 = 2\,NaCAz + CaSO^4 + 2\,H^2O.$

Or, le fait qu'on obtient du sulfate de sodium comme arrière-produit est très important pour les mines d'or qui utilisent le cyanure.

Si l'on pouvait diminuer ou éviter les frais, si on pouvait produire du cyanure en solution là même où on l'utilise, c'est-à-dire par les mines d'or, ces dernières réaliseraient une économie considérable. On pourrait croire, à première vue, que le procédé que je viens d'indiquer, emploi de sulfate de sodium récupéré et de chaux, réalise ces desiderata, mais en réalité il n'en est pas ainsi. Car toute l'économie que pourraient réaliser ainsi les mines d'or serait absorbée par le prix de l'acide sulfurique, prix par trop élevé pour être couvert par le bas prix de la chaux et du charbon. Mais lorsque la question se complique par des frais de transport élevés, on pourrait soumettre à l'électrolyse le sulfate de sodium récupéré, ce qui donnerait de la soude caustique et de l'acide sulfurique.

---

(1) A consulter, pour plus amples détails : brevet anglais 36 du 1er janvier **1903** ; brevet français 331331 du 18 avril **1903**.

TANNERIE

L'analyse des tanins

Par **M. P. Gulden**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 3).

Le commerce des tanins s'est tellement accru ces dix dernières années qu'il mérite plutôt le nom d'industrie et que nul n'aurait pu il y a 50 ans prévoir ce développement. Particulièrement en Allemagne, la consommation qu'en fait l'industrie du cuir a tellement augmenté que les tanins indigènes n'y suffisent plus depuis longtemps. On a du faire de l'importation et on a amené ainsi sur le marché une diversité considérable de produits. Aujourd'hui encore le nombre des tanins d'outre-mer augmente sans cesse et il faut que le praticien puisse être renseigné sur leur valeur, en particulier sur leur teneur en substances tannantes, c'est-à-dire en matières susceptibles de former une combinaison dite cuir avec la peau animale pendant l'opération du tannage.

On comprend donc facilement qu'il soit devenu nécessaire depuis un certain temps de trouver une méthode pour la détermination exacte de la valeur des tanins. Cette nécessité est devenue urgente depuis qu'on prépare, à partir des tanins, des extraits qui ont pris une importance considérable en tannerie depuis l'introduction des procédés de tannage dit rapide. Le consommateur veut pouvoir comparer la valeur des produits livrés par diverses usines et le fabricant veut connaître celle des matières premières dont il se sert.

Il est aussi intéressant pour les tanneurs de savoir jusqu'à quel point se fait l'utilisation par la peau des matières qu'il emploie, afin de savoir et de contrôler si les matières tannantes qu'il emploie sont suffisamment appauvries ou non.

Il y avait donc là un vaste champ d'études pour les analystes, aussi est-il naturel qu'on ait cherché à résoudre le problème de diverses façons.

Le « Guide du chimiste-tanneur » de H. Procter renferme dans son chapitre IX un exposé parfait des diverses méthodes pour l'analyse des matières tannantes. Je ne veux pas énumérer ici ces divers procédés ni faire la critique de leur emploi pratique ; je dirai seulement qu'ils présentent tous un inconvénient quelconque qui s'oppose à leur généralisation. La raison pourrait bien en être que le processus même du tannage n'est pas encore scientifiquement élucidé d'une façon complète. Des chimistes réputés se sont déjà occupés de la question et actuellement encore elle est étudiée par M. Kœrner, chimiste en chef à l'école de Tannerie de Fribourg (Jahresbericht der Deutschen Gerberei Schüle 1899-1903). Il est à désirer que ces recherches soient bientôt couronnées de succès.

Une autre grosse difficulté c'est que les diverses matières tannantes présentent des propriétés très différentes, comme celles des tannins qu'elles renferment. On sait aussi qu'on n'a pas encore pu préparer synthétiquement l'acide tannique, on n'a donc pas de données sur sa constitution.

Partant de là, on conçoit que les diverses méthodes conduisent à des résultats assez différents. C'est pour mettre fin à cette situation intolérable que l'Association internationale des chimistes de l'industrie du cuir a décidé, en 1897, à Londres, dans sa première réunion, d'établir une méthode unique pour l'analyse des matières employées en tannerie. On choisit une méthode gravimétrique, celle dite à la poudre de peau et l'on établit des prescriptions très exactes d'après lesquelles doivent s'effectuer les manipulations, afin d'arriver à la meilleure concordance possible des analyses faites par des chimistes différents. Je passe sur le mode de prise d'échantillon, sur la préparation préliminaire de l'échantillon et j'arrive aux règles de l'analyse même, telles qu'elles ont été déjà publiées dans le traité de Procter.

Préparation de l'extrait

a) *Concentration de la solution de tan.* — Elle doit être telle que le poids du résidu d'évaporation de 100 centimètres cubes de solution pèse 0,5 gr.

b) *Traitement des extraits fluides.* — On pèse une quantité suffisante d'extrait dans une capsule ou un verre à précipité couvert, puis on la verse avec de l'eau bouillante dans un ballon jaugé d'un litre, on agite, on remplit jusqu'au trait d'eau bouillante. On recouvre l'ouverture du ballon avec un petit becherglas et on refroidit rapidement à 17°,5. On remplit d'eau froide jusqu'au trait, on agite et on filtre aussitôt.

c) *Filtration.* — La filtration doit s'effectuer sur un filtre extra-dur n° 602, de Schleicher et Schüll. Les 150 ou 200 premiers centimètres cubes qui passent sont jetés ou employés à la détermination des matières non tannantes. Le filtratum doit être absolument clair et limpide ; si ce n'est pas le cas il faut filtrer derechef. On ne doit pas ajouter de kaolin.

d) *Dissolution des extraits solides.* — Les extraits solides sont dissous dans l'eau bouillante. On laisse déposer les particules insolubles et on les traite une seconde fois par l'eau bouillante. On verse le tout dans un ballon jaugé d'un litre. Une fois que tout ce qui est soluble est dissous, on procède exactement comme dans le cas des extraits fluides.

e) *Extraction des produits solides.* — On pèse une quantité de produit telle que 100 centimètres cubes de la solution qu'on obtiendra laissent à l'évaporation un résidu de 0,5 gr. On commence par préparer 500 centimètres cubes d'extrait à une température qui ne dépasse pas 50°, puis on poursuit l'extraction à 100° jusqu'à ce que le liquide de lavage ne renferme plus de tannin. On verse alors tout l'extrait dans un ballon jaugé d'un litre. Si le volume de liquide obtenu dépassait un litre, on concentrerait les portions les plus diluées dans un ballon dans le col duquel on place un entonnoir.

DÉTERMINATION DES MATIÈRES TANNANTES, NON TANNANTES, ETC.

a) *Produits solubles (Résidu total)*. — On évapore au bain-marie dans une capsule tarée en platine, en verre normal, en porcelaine ou en nickel 50 centimètres cubes du liquide filtré absolument clair. Le résidu est séché à poids constant à 100-105° à l'étuve ou à 100° dans le vide. On doit prendre garde aux pertes par crépitement.

b) *Matières non tannantes*. — On emploie la méthode du filtre de peau. On doit se servir d'un filtre en forme de cloche, décrit par Procter, on ne doit pas employer moins de 5 centimètres de poudre de peau. La portion du filtratum employée pour l'analyse des matières non tannantes ne doit pas donner la réaction du tanin avec de « l'eau de poudre de peau ». On évapore 50 centimètres cubes de ce liquide au bain-marie, on sèche à poids constant à 100-105° et on pèse.

c) *Poudre de peau*. — La poudre de peau doit posséder une capacité d'absorption suffisante Dans un essai à blanc effectué avec de l'eau distillée, le résidu d'évaporation de 50 centimètres cubes de filtratum ne doit pas dépasser 5 milligrammes.

d) *Teneur en eau*. — La détermination de la teneur en eau se fait par dessiccation du produit dans les mêmes conditions que la dessiccation du résidu total.

e) *Rapport d'analyse*. — Le rapport d'analyse doit être fait d'après le schéma suivant :

1) *Substance tannante*. — On déduit la quantité de celle-ci en soustrayant du résidu total le poids des matières solubles non tannantes.

2) *Matières non tannantes solubles*. — Obtenues comme il a été dit plus haut.

3) *Matières insolubles*. — On soustrait du poids total de substance sèche le poids du résidu total.

4) *Humidité*. — Déterminée comme il a été dit ci-dessus.

Les résultats d'autres déterminations doivent être indiqués séparément des données qui précèdent.

Depuis 6 ans ces préceptes sont suivis en Allemagne en ce qui concerne la détermination de la valeur des matières tannantes pour le grand commerce. Les hommes du métier ont donc pu se rendre compte si la méthode était admissible ou non.

Or l'expérience a montré qu'elle était insuffisante. Tanneurs, fabricants d'extraits, commerçants ont tous eu à se plaindre amèrement des pertes que leur ont fait subir les résultats divergents des divers laboratoires, parfois d'un même analyste.

Or on ne peut penser que de si grosses divergences proviennent d'une façon inexacte d'opérer, de maladresse ou de mauvais vouloir comme cela peut être malheureusement parfois le cas. La raison de ces différences est à chercher dans la méthode elle-même et dans la difficulté qu'on rencontre à créer partout un matériel analytique identique.

J'ai eu l'occasion de suivre pendant un certain temps des analyses comparatives faites chaque jour dans un laboratoire. Elles avaient pour but d'établir comment et dans quelle mesure les résultats obtenus varient quand on modifie, sans y rien changer en apparence, les préceptes de l'association Internationale des chimistes-tanneurs. L'expérience montra que le même chimiste, possédant la routine du procédé, obtenait des résultats très variables. Les préceptes établis ne sont donc nullement assez stricts pour prévenir des divergences. Les propriétés du filtre prescrit, celles de la poudre de peau ont leur influence sur le résultat de l'analyse. Il est surprenant de voir quelles différences on obtient suivant le remplissage de la cloche de Procter avec la poudre de peau. On vit varier entre 5 et 7 1/2 gr. la quantité de cette substance, en employant toujours la même cloche, pour l'analyse d'un extrait de quebracho et l'on obtint les résultats suivants : (Il est à noter que tous les produits et appareils provenaient de la station allemande pour l'industrie du cuir, à Fribourg, laboratoire officiel).

Poids de poudre de peau	Substance tannantes trouvées	Poids de poudre de peau	Substance tannante trouvée
5,5 grammes	34,7 °/₀	6,5 grammes	36,2 °/₀
6,0 »	35,5 »	7,0 »	36,7 »

Le précepte « n'employer pas moins de 5 grammes de poudre de peau » est donc insuffisant.

Ces expériences, qui ont été répétées dans tous les laboratoires allemands, ont amené des grandes difficultés entre les producteurs et les analystes, les producteurs et les consommateurs et surtout entre les fabricants d'extraits et les tanneurs On a pris en effet l'habitude de n'acheter les extraits que sous garantie d'une teneur en tannin déterminée.

Les fabricants d'extraits basant donc leur industrie sur les règles établies par l'Association internationale ont un intérêt vital à perfectionner la méthode et à en éliminer les inexactitudes. L'association internationale s'est donc entendue avec les fabricants d'extraits pour atteindre ce but et pour fixer tout d'abord les limites d'erreur possible. Ces limites ont été fixées comme il suit :

Pour les extraits fluides jusqu'à 35 °/₀ de tanin . . . . 1 1/2 °/₀
» » pâteux » 45 » » . . . . 2 »
» » solides » 65 » » . . . . 3 »

Pour arriver à une base sure, on décida en outre de faire établir par le plus grand nombre possible de laboratoires s'occupant de ce genre d'analyses, des analyses de contrôle sur de mêmes extraits, en suivant d'aussi près que possible les règles établies. La station allemande d'essais fournit à chacun des analystes exactement les mêmes échantillons et un matériel analytique identique en y joignant l'exposé méthodique et un questionnaire, de façon que tout le travail se fit dans des conditions aussi identiques

que possible. On pouvait ainsi s'attendre à obtenir un reflet très exact de l'état actuel de cette méthode. Les résultats ont été consignés dans un mémoire du professeur Paessler.

13 laboratoires ont fait l'analyse de 5 extraits différents. Je n'indiquerai ici que les résultats obtenus en ce qui concerne la matière tannante car c'est d'après elle qu'on détermine la valeur de l'extrait.

	Tanins															Chiffre max.	Chiffre min.	Différence
	1	2a	2b	2c	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
Extrait de hêtre	31,3	31,5	33,0	33,6	30,0	33,2	31,2	30,5	41,4	31,1	32,8	31,7	34,5	35,7	31,2	35,7	30,0	5,7 %
Extrait de quebracho liquide	43,4	46,2	46,2	46,1	39,9	45,9	44,2	45,7	30,6	44,3	43,0	43,6	43,9	45,7	12,2	46,2	39,9	6,3 »
Extrait de quebracho liquide clarifié	39,0	38,8	40,0	39,6	38,0	40,5	42,4	39,9	38,8	38,6	39,4	40,6	39,2	41,1	39,6	42,4	38,0	4,4 »
Extrait de quebracho liquide soluble à froid	38,7	37,2	37,8	37,9	36,5	37,8	38,3	36,2	37,1	36,7	37,7	37,6	35,1	36,5	36,8	38,7	35,1	3,6 »
Extrait de quebracho solide	78,9	79,8	80,9	80,2	77,3	76,4	—	77,3	83,2	80,5	80,6	85,4	78,4	86,4	78,9	86,4	76,4	10 »

Comme on le voit, l'exactitude des résultats reste bien en dessous de la limite prévue. La méthode est absolument insuffisante. Elle ne remplit que d'une façon très incomplète son but qui est de renseigner les producteurs et les consommateurs sur la valeur des extraits. Pour démontrer d'une façon tangible cet inconvénient, nous allons calculer la somme que représente l'erreur commise. On pourra ainsi juger des inconvénients que cet état de choses présente pour le commerce.

Le produit de plus forte consommation allemande est l'extrait liquide clarifié de quebracho. Les tanneries l'ont acheté en moyenne l'année dernière à 22,50 m. les 100 kilogrammes ; cet extrait doit contenir au minimum 35 % de tanins. Les tanins y valent donc 64,3 pf. le kilogramme. Dans les analyses citées ci-dessus, la plus forte différence pour ce produit a été de 4,4 % ce qui représente 2,83 m. par 100 kilogrammes d'extrait. Or j'estime que l'Allemagne consomme 2 000 wagons, soit 200 000 quintaux, de ce produit les différences analytiques correspondent donc à 566 000 m. soit 12 1/2 % du prix d'achat ! Or il faut tenir compte du fait suivant : le fournisseur bonifie au consommateur la différence entre le titre réel et le titre de garantie si le titre réel est inférieur au second. Mais le consommateur ne bonifie rien si le titre réel est supérieur au titre de garantie, car il n'a aucun intérêt, pour la régularité de sa fabrication, à recevoir des extraits à un titre supérieur à celui qu'il a commandé. On voit donc que les inexactitudes analytiques suffisent à mettre en danger les usines productrices.

Ce n'est donc que forcée par la nécesssité que l'association des fabricants d'extraits de colorants et de tanins a décidé de diminuer beaucoup la garantie à donner. On décida de ne prendre en considération que les analyses de trois laboratoires, ceux de M. Maschke à Berlin, de MM. Philipp et Hundeshagen à Stuttgart et de M. Paessler à Fribourg. La garantie est :

Pour l'extrait liquide de quebracho	35 %
» pâteux »	39 »
» solide »	59 »

pour les deux premiers on a une tolérance de :

Sur les analyses de MM. Maschke et Philip et Hundeshagen	2 %
» » M. Paessler	3 »

pour les derniers, de :

Sur les analyses de MM. Maschke et Philipp et Hundeshagen . . .	3 %
» » M. Paessler	4 »

Bien que l'industrie allemande des extraits se soit ainsi protégée elle-même, il est de son intérêt comme de celui des tanneurs et marchands d'arriver à une méthode qui fournisse des résultats plus exacts. Je ferai donc en terminant appel aux chimistes que la question peut intéresser en leur signalant son importance.

Remarques sur l'analyse des matières tannantes

Par le Dr **Johannes Paessler**

(*Z. angew. Ch.*, **1904**, p. 449)

Paul Gulden a publié récemment (Z. *angew. Ch.*, **1904**, 3) un article sur l'analyse des matières tannantes.

Y ayant trouvé quelques indications inexactes, je tiens à revenir ici sur cette question, sans faire cependant aucun reproche à l'auteur ; mon intervention a seulement pour but d'éclaircir les points mentionnés, afin que ces indications ne jettent pas le doute dans l'esprit des chimistes qui ne s'occupent pas spécialement de cette partie. Les erreurs faites par P. Gulden sont excusables, vu qu'il n'est pas chimiste mais simple praticien, ce qui lui a permis de se faire certaines idées exactes sur l'importance de l'analyse des matières tannantes.

Gulden émet l'opinion que l'analyse de ces matières, même faite en suivant les prescriptions édictées par l'Association internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir ne fournit pas de résultats satisfaisants au point de vue de leur constance et qu'elle conduit fréquemment à des différends regrettables entre fabricants et acheteurs.

P. Gulden appuie ses affirmations par la reproduction d'un certain nombre d'analyses comparatives faites dans le courant de l'année dernière à l'incitation de la section allemande de l'Association Internationale.

Nous ferons remarquer à ce sujet que plusieurs des auteurs de ces analyses ne sont pas membres de cette association ; on n'a donc pas la certitude que les prescriptions indiquées aient toujours été exactement suivies.

Quelques communications qu'ont bien voulu me faire certains collègues, à la suite de mon rapport sur ce sujet (*Collegium*, **1903**, 289 passim) m'ont appris que dans certains cas, certains écarts en apparence peu importants ont entrainé des différences considérables dans le résultat final.

Si l'on veut bien se donner la peine de soumettre ces résultats à un examen critique approfondi, on parviendra à un résultat final bien plus satisfaisant. Je reconnais moi-même que les chiffres donnés ne sont pas parfaitement satisfaisants et qu'il est nécessaire d'atteindre une concordance plus parfaite.

Sur ce dernier point je suis toutefois d'accord avec Gulden.

Une concordance aussi satisfaisante entre les résultats d'analyses exécutées par différents chimistes ne peut être obtenue qu'en indiquant très exactement la marche à suivre. Les prescriptions indiquées au cours du dernier congrès de l'association internationale ne précisent pas suffisamment certaines opérations que chacun reste libre d'exécuter à sa convenance. C'est ainsi qu'il est nécessaire d'indiquer exactement si toutes les solutions doivent être filtrées, quelle quantité de liquide filtré doit être rejetée, quelle est la qualité des papiers filtres à employer, celle de poudre de peau, la durée de la filtration et celle de la dessiccation du résidu, le mode de détermination de la proportion d'eau, etc., etc.

Si le congrès de Turin parvient à classer et à préciser ces différents points particuliers, nous pouvons espérer qu'à l'avenir les résultats offriront une meilleure concordance, à la condition toutefois d'admettre que les indications données seront exactement suivies.

D'après mon opinion, la majeure partie des différences constatées est due à l'inobservation de ces prescriptions. La preuve que l'on peut obtenir des résultats satisfaisants nous est fournie par les analyses publiées par G. Schweitzer (*Collegium*, **1902**, 48, 50), celles-ci sont relatives en majeure partie à des extraits de quebracho ; on sait que l'analyse de ces extraits conduit fréquemment à des différences sensibles. Les analyses ont été effectuées d'une part par G. Schweitzer, d'autre part par la station d'essais de Freiberg. Je ne reproduis pas ici ces analyses complètes, je me bornerai à indiquer les résultats relatifs à la proportion de matières tannantes.

Le tableau n'indique pas seulement les résultats concordants mais tous ceux que l'on a obtenus.

Numéros	G. Schweitzer %	Freiberg %	Numéros	G. Schweitzer %	Freiberg %
1.	38,0	38,4	15.	35,4	35,4
2.	39,1	39,1	16.	37,7	38,1
3.	36,3	37,0	17.	38,1	38,1
4.	37,6	37,9	18.	39,1	39,6
5.	36,4	36,3	19.	38,4	38,4
6.	37,5	37,5	20.	37,5	36,6
7.	69,7	68,3	21.	37,7	37,8
8.	39,9	38,7	22.	35,4	35,4
9.	34,3	34,4	23.	33,8	33,2
10.	36,4	36,4	24.	39,5	39,4
11.	41,8	41,2	25.	35,6	36,2
12.	35,7	35,9	26.	33,7	33,8
13.	35,6	36,0	27.	35,4	35,7
14.	27,4	27,7			

Les chiffres montrent à quelques exceptions près une concordance remarquable, à part les analyses 3, 8, 11, 20, 23, 25 par lesquelles les différences dépassent 0,5 % ; malgré cela ces différences ne sont pas susceptibles de conduire à une difficulté commerciale. La plus grande différence observée est relative à l'extrait sec n° 7.

Cette différence est expliquée par ce fait que l'échantillon a été conservé dans de mauvaises conditions.

La proportion d'humidité trouvée par Schweitzer a été de 23,8 % tandis qu'à Freiberg on n'a trouvé que 22,2 %. En outre, l'analyse des extraits secs s'effectue sur une très petite quantité de substance, ce qui a pour conséquence de multiplier les erreurs possibles. Si l'on rapporte la teneur de 69,7 % de matière tannante à la proportion d'humidité de 23,8 %, on obtient le chiffre de 68,2 % qui concorde très bien avec le chiffre de 68,3 % trouvé par Schweitzer, ce qui démontre que la méthode est meilleure qu'on ne l'admet en général et que ne le croit P. Gulden.

Gulden décrit l'analyse des matières tannantes telle qu'elle a été adoptée au Congrès de Londres en 1897 et telle qu'elle a été décrite dans ma traduction de l'ouvrage de Procter ; il indique que c'est la seule méthode employée en Allemagne depuis six ans.

L'Association Internationale n'a cessé depuis le congrès de Londres d'améliorer les procédés d'analyse des matières tannantes.

Ceux-ci ont continué à éprouver des changements tous les ans et, contrairement à l'opinion de P. Gulden, les procédés actuellement employés ne sont nullement semblables aux procédés employés autrefois.

Gulden regrette que les quantités de poudre de peau employées (jamais moins de 5 grammes) ne soient pas précisées assez exactement, il indique quelques nombres qui montrent que le résultat final, c'est-à-dire la teneur en matière tannante, dépend essentiellement de la quantité de poudre de peau employée.

Pour diverses raisons, je suis aussi de l'avis que les quantités de poudre de peau employées doivent être déterminées aussi exactement que possible et peu différentes de 7 grammes. Les grosses différences existant entre les différents nombres cités par P. Gulden tiennent aussi à la plus ou moins grande rapidité d'écoulement du liquide à travers les couches de poudre de peau.

Si l'on emploie une fois 5 1/2 grammes, une autre fois 7 grammes, il est évident que dans le premier cas le liquide filtrera beaucoup plus rapidement que dans l'autre, l'absorption des matières tannantes restera incomplète et l'on obtiendra des résultats trop faibles, au contraire si les 7 grammes ne sont pas plus tassés que les 5, le liquide s'écoulera avec la même vitesse dans les deux cas et les deux chiffres obtenus ne présenteront pas de différence sensible. Les essais comparatifs faits par la section allemande et que P. Gulden cite dans son article ont montré que la quantité de poudre de peau n'influence pas sensiblement le résultat. En terminant je dois revenir sur un sujet sur lequel les indications de P. Gulden peuvent donner lieu à certaines incertitudes. Cet auteur indique que l'Association allemande des fabricants d'extraits tannants et tinctoriaux a décidé dernièrement que la garantie des titres des extraits liquides et pâteux devait être limitée à 3 $^0/_0$ et celle des extraits secs à 4 $^0/_0$. D'autres laboratoires indiquent comme chiffre limite 2 $^0/_0$ dans le premier cas, 3 $^0/_0$ dans l'autre.

Ces différences proviennent du fait que la station d'essais de l'Industrie du cuir met tout son soin à ce que l'analyse ne porte que sur des liquides parfaitement filtrés, de façon à éviter que des substances insolubles montant dans le liquide à l'état très divisé ne soient comptées comme matières tannantes. Cette façon de procéder amène fréquemment à trouver des résultats de 1 $^0/_0$ plus faibles que d'autres laboratoires.

Comme les prescriptions analytiques exigent que les solutions soient parfaitement limpides, je donne la préférence aux résultats plus faibles correspondant mieux aux conditions conventionnelles.

Essais sur l'analyse des tanins sans poudre de peau.

Par **M. H. Wisliscenius**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, p. 801, **1904**.)

Les questions qu'on leur pose actuellement dépassent la science des analystes en ce qui concerne le dosage des matières tannantes. Les défauts des méthodes usitées ont été mis en lumière par les critiques des fabricants et ils ont conduit l'Union internationale des chimistes de l'industrie du cuir à énoncer des préceptes par trop stricts pour l'exécution des dosages au moyen de la poudre de peau. Ce sont surtout MM. H. R. Procter et J. Paessler qui ont contribué à l'établissement de ces règles, en mettant en évidence diverses causes d'erreur. En réponse aux critiques de Gulden (Voir l'article précédent) Paessler (*ibid.*) a montré que par l'exécution stricte de préceptes minutieux on peut arriver à des résultats analytiques suffisants ; mais il indique aussi qu'il faut combler certaines lacunes de la méthode et en spécifier encore plus certaines règles. Parmi ces points faibles, signalons — indépendamment de la prise d'échantillon — la dessication de la substance qui peut, plus que pour d'autres matières végétales, être une source d'erreur en raison de l'oxydabilité des matières tanniques dans l'air chaud de l'étuve.

D'autres erreurs sont provoquées, suivant Paessler (*Gunthers Gerber Ztg.*, **1899**, n°s 116, 117 ; **1900**, n°s 132, 135), pendant l'extraction par la filtration mal commode des extraits aqueux troubles. L'absorption par le papier est, en effet, très sensible. Enfin, les propriétés mêmes de la poudre de peau en font un réactif quantitatif déplorable au point de vue de sa constance : inégalités de propriétés des peaux initiales, de la préparation de la poudre, absorption lente et solubilisation par diverses actions et par les moisissures, etc. On a donc tenté de nombreux essais pour trouver un succédanné de la poudre de peau. C'est ainsi que Schmitz-Dumont (*Z. öff. Ch.*, **1897**, n° 12) a obtenu de bons résultats avec de la gélatine traitée à la formaldéhyde et mélangée de papier à filtrer. C'était à l'époque où la station d'essai fondée par von Schrœder à Tharandt n'avait pas encore été transférée à Freiberg. Mais cette substance présentait à peu près les mêmes inconvénients que la peau : la fabrication en était irrégulière et elle était faiblement soluble.

Par une communication particulière, nous avons appris que Koerner à Freiberg avait essayé de substituer la caséine à la peau. La caséine traitée par le formaldéhyde aurait peut être été préférable. Récemment Paessler communiquait ses essais infructeux, entrepris sur le conseil de von Cochenhausen, sur l'hydrate de fer. Je crois que la cause de cet insuccès provient d'une part de la nature relativement fortement basique de cet hydrate, d'autre part, de la structure même de tous les hydrates précipités.

Depuis 7 ans, j'ai entrepris des essais sur un composé de l'aluminium, je ne les ai pas poursuivis régulièrement, mais je crois utile de les publier. Cette substance inorganique est facile à préparer, de composition constante, introduit de nombreuses simplifications dans la méthode et permettra même une détermination directe du tanin, si mes résultats sont confirmés par la pratique. Il ne s'agit point d'une répétition d'anciennes expériences avec des formes inappropriées d'oxyde d'aluminium ou d'autres métaux. (Cf. *Gunthers Gerber Ztg.*, **1900**, n°s 141 et 142). La substance que j'emploie est un hydrate d'aluminium obtenu à partir de l'oxyde très poreux qu'on prépare au moyen de l'aluminium métallique

en le mettant au contact de traces de mercure (*Berl. Ber.*, XXVIII, 1323). C'est cette préparation que j'ai indiquée comme pouvant servir aux réductions en solution neutre (*Berl. Ber.*, XXVIII, **1983**, et 494). Je donnerai plus loin le mode le meilleur de préparation.

Les oxydes et hydrates d'aluminium ont, au point de vue chimique, certaines analogies avec les substances de la peau. Les uns et les autres sont des corps amphotères, qui sont ordinairement faiblement basiques mais qui présentent parfois un caractère acide indéniable. Schneider (*Lieb. Ann.*, CCLVII, 378) a indiqué que l'hydrate de fer employé par Paessler est beaucoup plus basique que celui d'alumine, il est donc inutilisable. Dans les recherches antérieures sur la précipitation des tanins par les oxydes métalliques, les composés d'aluminium et les sels, on a aussi trop négligé la structure physique du réactif pour ne s'occuper que de son action purement chimique.

Autant qu'on peut en juger par les mémoires les plus récents, c'est la théorie physique de la formation du cuir de Knapp, von Schroeder, Paessler et Koerner qui a remplacé l'ancienne théorie chimique de Munz. Les recherches physico-chimiques de Koerner n'ont pas réussi à en élucider tous les détails, probablement parce qu'il ne s'agit pas d'un phénomène unique, mais qu'il y a combinaison de l'action chimique de la substance amphotère (réaction) et action de surface due à la structure physique de la peau (absorption). Il y aura sûrement lieu de faire aussi intervenir l'action réciproque des colloïdes.

En tous cas c'est sûrement ici l'action de surface qui joue le premier rôle. Or, si l'on parvient à augmenter d'une façon considérable la surface libre d'un poids donné d'oxyde (ou d'hydrate) d'aluminium, il n'y a plus seulement analogie au point de vue chimique avec les substances de la peau, il est naturel, en outre, que les phénomènes d'absorption s'effectuent à peu près comme avec celles-ci.

L'hydrate d'aluminium préparé par exposition à l'air humide d'aluminium amalgamé présente, pour son poids, une surface considérable et une structure spéciale. Sous le microscope, il paraît analogue à l'amidon ou aux colloïdes inorganiques. Il se différencie nettement de l'hydrate précipité.

Comme type de comparaison, je me suis servi d'un produit de Merck préparé par précipitation de l'aluminate de soude au moyen du sel ammoniac.

Une détermination approximative a fourni les résultats suivants :

100 c. c. $Al(OH)^3$ de Merck, pèsent	64,3 grammes
100 c. c. $Al(OH)^3$ préparé par ma méthode, séché à l'air, pèsent	39,3 »
100 c. c. Al^2O^3 » » » » »	31,9 »
100 c. c. Al^2O^3 » » », calciné à l'air, pèsent	28,3 »

La poudre était tassée dans un flacon à peser en frappant celui-ci sur une table, jusqu'à ce qu'on ne constatât plus de diminution du volume occupé.

L'hydrate et l'oxyde sont excessivement hygroscopiques, mais le premier se déshydrate dans le dessiccateur, de sorte qu'on ne le peut peser ; le second, après calcination, doit être pesé en tubes fermés.

Mais cela ne gêne en rien leur emploi pour la détermination du tanin. On diminue l'hygroscopicité de l'oxyde en le calcinant fortement et cette opération ne réduit nullement sa capacité d'absorption.

La déshydratation de la poudre est assez particulière. Elle se met en mouvement, au début, de telle sorte qu'on dirait un liquide en ébullition, puis il se forme de petits cratères. On observe les mêmes phénomènes quand on calcine le gypse.

Sur l'acide sulfurique l'hydrate perd environ deux molécules d'eau combinée, mais ce n'est qu'à 105° que la totalité des deux molécules est éliminée. La troisième molécule d'eau ne peut être chassée que par calcination. La perte en eau dans le dessiccateur est de 32,86 %, à 105° elle est de 34,24 à 34,75 % et par calcination de 48,82 à 49,20 %. Le composé $Al(OH)^3$ renferme 34,62 % H^2O, la poudre exposée à l'air attire donc au moins 14,5 % d'eau non combinée. Quant au chlorure de mercure que pourrait contenir le produit, puisque ce sel est employé dans la préparation, sa proportion est excessivement faible comme on le pouvait présumer.

En traitant quelques grammes de produit par 500 centimètres cubes d'eau et en laissant en contact pendant 24 heures, M. Schroeder a obtenu :

A partir de 7,6 gr. $Al(OH)^3$		A partir de 5 gr. Al^2O^3	
0,0040 gr.	= 0,052 %	0,0053 gr.	= 0,106 %
0,0030 gr.	= 0,040 »	0,0022 gr.	= 0,044 »

Dans la partie soluble existaient aussi des traces de Al et de Fe. Cette partie soluble, très faible du reste, a d'autant moins d'importance pour l'analyse des tanins qu'elle donne elle-même lieu à la formation de tannates insolubles. Le silicium, qu'on rencontre dans l'aluminium technique, et le mercure sont aussi sans importance. Le produit est donc parfaitement pur et régulier. Une fois qu'il a été calciné il ne peut plus renfermer ni chlorure d'aluminium ni chlorure de mercure.

L'analogie de ce produit avec la peau se poursuit dans la façon dont il se comporte avec le tanin, les matières tannantes, l'acide gallique, les sucres de raisin et de canne. Tandis que l'hydrate de fer retient en faible quantité ces deux dernières substances (*Günthers Gerber Ztg.*, 1900, n°s 141 et 142).

On ne remarque aucune absorption, ni par la peau, ni par mes produits aluminiques, ainsi que je l'ai vérifié.

Quand on agite à plusieurs reprises ce produit avec une solution de sucre de raisin, qu'on laisse reposer 12 heures et qu'on lave plusieurs fois à l'eau, si l'on calcine ensuite sur une lame de platine on n'observe pas que le résidu charbonne le moins du monde, alors que la carbonisation est très visible, si on lui ajoute directement quelques gouttes d'une solution diluée de sucre. Les solutions colorées en brun de sucre de raisin colorent l'oxyde d'aluminium, mais sans qu'il retienne de sucre. La proportion de substance colorée était si faible qu'on ne pouvait observer trace de formation de charbon à la calcination.

Il n'y a donc aucune crainte à avoir à ce point de vue. Quant à l'acide gallique il est absorbé moins

complètement que par la peau. Tandis qu'on absorbe 2,5 gr. de tanin avec moins de 10 grammes d'alumine jusqu'à faire disparaître du filtratum la réaction avec les sels de fer, 30 grammes d'alumine diminuent à peine la réaction du fer dans une solution d'acide gallique.

L'alumine préparée par notre procédé absorbe aussi bien les autres matières tannantes de leur solution aqueuse que le tanin. La différence d'absorption est à peine sensible entre l'oxyde et l'hydrate, mais elle est très grande avec l'hydrate précipité de Merck. Ce fait confirme nettement l'action de surface. Cependant l'absorption des matières tannantes est élective, elle dépend jusqu'à un certain point des propriétés chimiques de l'absorbant. Il n'y a pas absorption simple comme elle se produit avec des substances à structure fibreuse (cellulose, charbon de bois), des corps poreux (kieselguhr, silicates de magnésie), etc. La peau, la soie, la gélatine, l'alumine préparée par mon procédé agissent différemment. De même que la peau, l'alumine paraît ne pas absorber autant d'acide gallique en présence de matières tannantes que dans une solution d'acide gallique pur. On peut, du reste, par lavage, éliminer presque tout l'acide gallique, de même que cela a lieu, comme on le sait pour la peau.

Comme la peau, mes alumines fixent, à côté des matières tannantes, une petite proportion de matières non tannantes (acide gallique, pectine, colorants, phlobaphènes, acides et sucres) et, comme pour celle-là, toutes ces substances, sauf les phlobaphènes, peuvent être éliminées par lavage, mais là il faut signaler une différence au point de vue quantitatif.

Le sucre et l'acide gallique ne sont pas en proportion quantitative dans le filtratum direct des alumines. Mais si l'on lave à fond il ne reste pas de sucre mais seulement un peu d'acide gallique chimiquement lié (on a trouvé jusqu'à 0,75 gr. d'acide gallique pour 10 grammes d'alumine). Il reste à savoir si l'on ne peut utiliser ce fait pour la détermination des matières non véritablement tannantes, mais utiles pour le tannage. La question aussi reste ouverte de savoir si, en présence de matières tannantes, l'acide gallique n'est pas fixé en proportion beaucoup moindre que dans les solutions pures d'acide gallique.

Chargées de matières tannantes et de phlobaphène, les alumines ont absolument l'aspect de la poudre de peau au même degré de tannage. Avec le tanin on obtient une poudre faiblement colorée en jaune ou jaune-verdâtre. Les matières tannantes ainsi fixées ne peuvent être éliminées ni à l'eau froide ni à l'eau chaude. Je désignerai dans la suite le tannate d'alumine ainsi obtenu sous le nom de tannalithe.

Il ressort de tout ceci que, même au cas où les résultats analytiques différeraient de ceux obtenus avec la peau, il n'en serait pas moins intéressant de poursuivre les essais d'emploi de l'alumine ainsi préparée au dosage des matières tannantes, et d'étudier aussi les propriétés des tannalithes au double point de vue théorique et pratique.

L'absorbant inorganique permet la détermination directe des matières tannantes par pesée et le contrôle par calcination. Néanmoins, lors de la calcination des tannalithes, il y a lieu de prendre garde aux éruptions qui se produisent dans la masse et qui provoquent une difficulté technique par suite des pertes qu'elles peuvent produire.

Il faut aussi tenir compte que la combustion doit être poussée jusqu'au blanchissement intégral de la masse. On obvie à ces deux difficultés en étalant la substance. Les creusets profonds sont donc peu appropriés à cette opération. L'oxyde une fois calciné ne donne plus lieu à des projections, il se rassemble plutôt comme s'il était humide.

L'oxyde calciné est aussi actif qu'auparavant, il peut donc être employé à plusieurs reprises, ce qui doit entrer en considération si l'on tient compte du prix élevé de la poudre de peau, de l'économie de temps et de la suppression de l'appareil à filtrer de Procter.

Dans ces conditions, on peut envisager plusieurs méthodes de dosage des matières tannantes.

I. Substitution simple de l'alumine à la poudre de peau, d'où

a) Détermination de l'état de résidu sec de la totalité des matières solubles dans 50-100 centimètres cubes d'extrait.

b) Détermination des matières non tannantes dans les 50 centimètres cubes qui filtrent en premier lieu lorsqu'on a agité 100 centimètres cubes d'extrait avec 2-3 grammes au plus d'alumine.

c) Détermination indirecte des matières tannantes en prenant la différence *a-b*.

Ce procédé présente les mêmes causes d'erreurs que celui qu'il remplace. Les substances absorbées par mes alumines, comme par la poudre de peau, ne sont pas seulement les matières tannantes, mais aussi d'autres composés. Toutes les substances non tannantes ne se fixent pas avec la même facilité, c'est une cause de divergence des résultats analytiques.

On ne doit pas non plus s'attendre à obtenir des nombres très concordants avec ceux que fournit l'ancienne méthode, si l'on substitue simplement mon produit à la poudre de peau, lorsque l'extrait renferme de l'acide gallique et du sucre.

Par contre, on doit pouvoir déterminer d'autant plus exactement les matières tannantes en lavant à fond le tannalithe et en dosant les matières non tannantes dans le filtratum, et les eaux de lavage réunis. La comparaison des deux procédés peut être utile pour déterminer et caractériser, au moins approximativement les matières utiles au tannage, mais non tannantes, caractéristiques pour les écorces et non pour les bois.

Une seconde méthode sera donc :

II. *a*) Détermination de la totalité des matières solubles.

b) Détermination des matières non tannantes à l'état de résidu sec des eaux de lavage et du filtratum réunis.

c) Détermination indirecte des matières tannantes en prenant la différence *a-b*.

A ce second procédé on peut joindre la détermination directe des matières tannantes.

III. *a*) Détermination directe des matières tannantes par l'augmentation de poids d'une quantité pesée d'alumine employée en excès.

b) Contrôle de cette détermination par combustion du tanin.

Je vais maintenant décrire la préparation de l'alumine suivant mon procédé.

Dans un grand verre à précipités on place 100 grammes de grenaille d'aluminium, les grains doivent avoir environ 1 millimètre de diamètre. On ajoute de la soude à 5 $^0/_0$, on agite et dès que le dégagement d'hydrogène commence à devenir abondant, on verse le liquide. On lave soigneusement à l'eau, puis on recommence le décapage en ajoutant un peu de soude à l'eau de lavage. On additionne alors la dernière eau de lavage, sans se préoccuper s'il reste de la soude ou non, d'une petite quantité d'une solution concentrée de sublimé, on remue la masse avec la mousse grise qui se forme, puis on lave abondamment. On constitue ainsi un couple aluminium-mercure qui décompose énergiquement l'eau. On pourrait alors laisser le métal en contact avec *un peu* d'eau jusqu'à ce qu'il se soit transformé en grande partie, avec fort accroissement de volume, en hydrate blanc.

Par suite de la chaleur de la réaction l'eau s'évapore totalement en peu de temps. Mais il me semble qu'on peut obtenir une matière encore plus poreuse en éliminant l'eau par lavage à l'alcool et en ajoutant ensuite un mélange d'éther, d'alcool et d'eau, cette dernière étant en quantité égale au poids de l'aluminium employé. L'éther s'évapore peu à peu avec l'alcool et l'eau en excès et l'on obtient un hydrate pulvérulent, poreux et qui paraît sec. Trop d'eau arrête la réaction. On oxyde de cette façon une grande partie de l'aluminium et on élimine cet oxyde en passant au tamis à mailles de 1/2 millimètre. Le résidu peut être traité comme le métal initial et servir ainsi à la préparation d'une nouvelle quantité de poudre. On peut de cette façon obtenir des kilogrammes d'oxyde très facilement, alors qu'on n'en emploie que très peu pour une analyse.

On peut aussi supprimer le traitement à la soude en employant une plus forte proportion d'éther. Dans un grand ballon, on recouvre d'éther la grenaille d'aluminium, puis on ajoute une solution éthérée diluée de chlorure mercurique. La solution saturée à la température ordinaire renferme 8,5-9 grammes de chlorure. Cette solution amalgame immédiatement l'aluminium. Si l'on ajoute alors peu à peu de l'eau, mélangée éventuellement d'alcool pour qu'elle se mélange mieux à l'éther, en proportion beaucoup plus faible que cela n'est théoriquement nécessaire, la production d'hydrate se fait rapidement, en même temps que l'éther s'évapore ; on peut le récupérer en adjoignant un réfrigérant au ballon.

Le produit ainsi obtenu n'est pas tout à fait pur, outre les impuretés mentionnées ci-dessus, il renferme encore de très petits globules d'aluminium métallique qu'on élimine par lévigation à l'éther.

Nous avons indiqué plus haut comment, pour le purifier, on transforme par calcination l'hydrate en oxyde.

Détermination des substances tannantes

Dans 100 ou 50 centimètres cubes de l'extrait obtenu avec l'appareil de Koch ou de la solution d'extrait, on ajoute par petites fractions 2,5-3 gr. d'hydrate ou 2-2,5 gr. d'oxyde d'aluminium, on agite fortement à plusieurs reprises, puis on laisse reposer une nuit. Le liquide surnageant doit être clair et ne pas réagir avec les sels de fer. Notre produit absorbe, beaucoup plus vite que la peau, les matières tannantes.

Si l'on a pesé exactement, en tube fermé, de l'oxyde calciné et conservé dans le dessiccateur, on peut filtrer directement sur un filtre séché à 105° et taré. Après lavage on sèche à l'étuve à 105° ou mieux en faisant le vide, à chaud, et l'on pèse à poids constant. L'augmentation de poids correspond directement aux matières tannantes, on peut contrôler cette valeur par calcination et pesée consécutive. Cette dernière manipulation est un peu incertaine, car elle donne lieu facilement, comme nous l'avons dit, à des pertes qu'on ne peut éviter que si l'on est très exercé. La masse doit être aplatie sur le fond d'une petite capsule et le résidu hygroscopique rapidement pesé.

On peut naturellement ne pas faire cette pesée directe des matières tannantes et déterminer, comme par la méthode à la peau, les matières non tannantes et le résidu total.

Analyses de contrôle

Déjà, en 1897, en collaboration avec M. A. Bartel, j'ai fait, avec du tanin et de l'extrait d'écorce de hêtre, mes premiers essais comparatifs sur mon oxyde, sur l'hydrate d'aluminium de Merck, sur le papier-gélatine formaliné de Schmitz-Dumont et sur une poudre de peau, dont le « facteur » était 0,0865, qui n'était malheureusement pas d'excellente qualité. Les chiffres sont donnés en soustrayant le facteur 0,0865 et les cendres, comme on le faisait alors.

Les premières analyses ont été faites par le procédé I indiqué ci-dessus.

I. — Extrait d'écorce de chêne

100 centimètres cubes d'extrait ont donné	Extrait organique total (grammes)	Matières organiques non tannantes (grammes)	Matières tannantes par différence (grammes)
Résidu sec	0,3660	—	—
Avec 10 + 5 grammes de poudre liquide faiblement coloré, faible réaction avec le fer	—	0,0470	0,3190
Avec 5 + 2 grammes de mon $Al(OH)^3$ liquide faiblement coloré, pas de réaction avec le fer	—	0,0560	0,3100
Avec 5 + 2 grammes $Al(OH)^3$ de Merck, liquide fortement coloré, forte réaction avec le fer	—	0,1865	0,1795
Avec 5 + 2 grammes $Al(OH)^3$ de Merck, liquide fortement coloré, forte réaction avec le fer	—	0,1955	0,1705

L'hydrate précipité donne donc des résultats complètement inexacts, tandis que mon produit se comporte à très peu de chose près comme la peau. La différence de 0,0090 gr. peut être attribuée soit à la différence d'absorption des matières tannantes, soit aussi à la mauvaise qualité de la poudre de peau. Je crois qu'on prend ordinairement un facteur trop élevé, parce que la solubilité de la peau dans l'eau pure est un peu plus forte qu'en présence des substances tannantes, de sorte qu'on soustrait une quantité un peu trop forte du résidu sec du filtratum.

Les analyses du tableau II ont été effectuées avec une poudre de peau purifiée autrement, dont le facteur était 0,025.

II. — Extrait d'écorce de chêne

50 centimètres cubes d'extrait ont donné	Extrait organique total (grammes)	Matières organiques non tannantes (grammes)	Matières tannantes (grammes)
Résidu sec	0,2090	—	—
Avec 5 + 2 grammes de peau, faible réaction avec le fer dans le filtratum	—	0,0317	0,1773
Avec 5 + 2 grammes de $Al(OH)^3$, pas de réaction avec le fer dans le filtratum	—	0,0285	0,1805
Avec 5 + 2 grammes de gélatine formalinée de Schmitz-Dumont	—	0,0295	0,1795

La différence avec la poudre de peau est plus faible et en sens contraire du résultat précédent, néanmoins on ne peut rien conclure de cette meilleure concordance. Le résultat obtenu avec la gélatine de Schmitz-Dumont concorde bien avec les deux autres.

Mon assistant, M. F. Schrœder a fait ensuite une série d'essais comparatifs sur du tanin, de l'acide gallique et de l'extrait d'écorce de pin, malheureusement avec une poudre de peau qui ne présentait pas toutes les qualités qu'on obtient aujourd'hui (Facteur 0,0306). On a donc effectué une série de déterminations (*a*, *b*, *c*, *d*) sur chaque produit. On n'a pas tenu compte des cendres. On a opéré uniquement par le procédé I décrit ci-dessus.

III. — Tanin

100 centimètres cubes de solution ont donné		Résidu sec (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Tanin (grammes)
Teneur de la solution	*a*)	0,1322	—	—
	b)	0,1319	—	—
Avec 5 + 2 grammes de poudre de peau	*a*)	—	0,0034	0,1288
	b)	—	0,0018	0,1301
Avec mon $Al(OH)^3$	*a*)	—	0,0037	0,1285
	b)	—	0,0034	0,1285
Avec mon Al^2O^3	*a*)	—	0,0025	0,1297
	b)	—	0,0025	0,1294

Dans ce cas la concordance est absolument satisfaisante.

IV. — Acide gallique

100 centimètres cubes de solution ont donné		Résidu sec (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Acide gallique (grammes)
Teneur de la solution	*a*)	0,1365	—	—
	b)	0,1373	—	—
Avec 7 grammes de mon $Al(OH)^3$	*a*)	—	0,0059	0,1306
	b)	—	0,0059	0,1314
Avec 5 grammes de mon Al^2O^3	*a*)	—	0,0067	0,1298
	b)	—	0,0061	0,1312
Avec 5 + 2 grammes de poudre de peau	*a*)	—	0,1026	0,0339
	b)	—	0,1015	0,0358

L'analogie entre la substance inorganique et la poudre de peau paraît ici avoir disparu. Elle reparaît si on lave à fond à l'eau froide les deux produits. On a pu ainsi ne laisser dans la peau que 0,0077 et 0,0090 gr. d'acide gallique, il en est de même pour l'alumine.

M. Schrœder a fait une intéressante observation en chauffant les filtratums des deux précipitations par l'alumine. Ces liquides renfermaient des traces d'aluminium sous forme de sels de l'acide gallique. L'oxyde paraît renfermer un autre sel plus basique et plus facile à hydrolyser que l'hydrate. Le filtratum de l'hydrate restait clair, tandis qu'on le chauffait, alors que celui de l'oxyde laissait déposer des flocons d'alumine. L'oxyde fraîchement calciné ne présente pas cette propriété, ce n'est que lorsqu'il s'est partiellement hydraté grâce à l'humidité atmosphérique. Le trouble disparaît quand on abandonne quelques heures à lui-même le liquide froid, mais reparaît quand on le chauffe.

Il faudrait donc, par le procédé II, précipiter les matières tannantes par l'oxyde en solution tiède.

C'est en raison de ces faits que les résultats obtenus avec l'écorce de pin sont passablement divergents, elle renferme en effet passablement d'acide gallique. Les chiffres n'ont malheureusement pas été contrôlés par les procédés II et III. Entre eux, les résultats avec l'alumine sont concordants. Mais il reste à expliquer la divergence entre ceux-ci et ceux obtenus avec la poudre de peau.

Peut-être provient-elle de ce que l'écorce était restée longtemps à l'air (à sec, en vase fermé). L'extrait d'une écorce fraîche donna d'un peu meilleurs résultats.

Enfin j'ai fait, il y a peu de temps, des essais comparatifs avec des solutions fraîchement préparées et analysées par la station allemande d'essais pour l'industrie du cuir, dont je tiens à remercier ici le directeur M. J. Paessler. Je n'ai pu traiter malheureusement ces solutions que le second jour. Et si les extraits d'écorces de chêne et de châtaignier et de bois de chêne étaient encore limpides, ceux de quebracho, de myrotalène et de trillo étaient trop troubles pour que l'analyse pût en être faite. Les essais ont donc porté sur les premiers et ont été effectués par les procédés II et III.

V. — Ecorce de pin (A et B)

50 centimètres cubes d'extrait ont donné	Résidu sec (grammes)	Résidu sec, exempt de cendres (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Matières tannantes (grammes)
Extrait A. a)	0,2099	0,2027	—	—
Extrait A. b)	0,2099	0,2042	—	—
Extrait B. a)	0,2077	—	—	—
Extrait B. b)	0,2086	0,2023	—	—
Moyenne	0,2086	—	—	—
Avec 5 + 2 grammes de poudre de peau :				
Extrait A. a)	—	—	0,1059	0,1040
Extrait A. b)	—	—	0,0994	0,1105
Extrait B. a)	—	—	0,0990	0,1087
Extrait B. b)	—	—	0,0987	0,1087
Moyenne	—	—	0,1008	0,1078
Avec 7,645 gr. de mon $Al(OH)^3$:				
Extrait A. a)	—	—	0,0673	0,1426
Extrait A. b)	—	—	0,0683	0,1416
Extrait B. a)	—	—	0,0691	0,1386
Extrait B. b)	—	—	0,0687	0,1381
Moyenne	—	—	0,0634	0,1402
Avec 5,0 gr. de mon Al^2O^3 :				
Extrait A. a)	—	—	0,0706	0,1393
Extrait A. b)	—	—	0,0705	0,1394
Extrait B. a)	—	—	0,0720	0,1357
Extrait B. b)	—	—	0,0681	0,1381
Moyenne	—	—	0,0793	0,1383

Pour l'écorce de chêne (Tab. VII) la concordance n'est pas absolument satisfaisante. Elle est cependant remarquable en raison du fait que je n'ai pas trouvé les mêmes valeurs que la station d'essais pour le résidu sec ni pour les matières non tannantes.

VI. — ÉCORCE DE CHÊNE

100 centimètres cubes out donné	Résidu sec (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Matières tannantes (grammes)
Analyse de la station d'essais	0,6128 (?)	0,2144	0,3984
Par ma méthode avec Al^2O^3	0,5909	—	—
a) Procédé II	—	0,1965	0,3945
b) Procédé III	—	—	0,3904
c) Contrôle par calcination	—	—	0,3982

J'aurais considéré ce résultat comme fortuit, si les liquides suivants ne m'avaient montré le même phénomène :

VII. — EXTRAIT DE BOIS DE CHÊNE

100 centimètres cubes ont donné	Résidu sec (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Matières tannantes (grammes)
Analyse de la station d'essais	0,4900 (?)	0,1400	0,3500
Par ma méthode avec 2,142 gr. Al^2O^3 :			
a) Procédé II	0,5445	0,2055 (!)	0,3390
b) Procédé III	—	—	0,3386
c) Contrôle par calcination	—	—	0,3676 (pertes)

VIII. — EXTRAIT DE CHATAIGNIER

100 centimètres cubes ont donné	Résidu sec (grammes)	Matières non tannantes (grammes)	Matières tannantes (grammes)
Analyse de la station d'essais	0,6000	0,1000	0,5000
Par mon procédé avec 2,5447 gr. Al^2O^3 :			
a) Procédé II	0,6003	0,1002	0,5001
b) Procédé III	—	—	0,4965
c) Contrôle par calcination	—	—	0,5023

Actuellement donc, seuls le tanin et l'écorce de châtaignier donnent des résultats concordants. Les écarts qu'on observe, importants avec l'écorce de pin, moindres avec l'écorce et le bois de hêtre, doivent avoir leur source dans le fait que la poudre de peau retient les matières non tannantes mais galliques d'autre façon que l'alumine. Ces différences peuvent aussi provenir du manque de mise au point pratique du procédé.

Je ne veux pas dire que ces divergences prouvent que la méthode à la poudre de peau n'est pas toujours appliquable ni qu'elle peut donner lieu à une fausse appréciation des produits analysés. Mais il est certain que ce réactif est très peu assimilable à nos préparations analytiques et que la poudre de peau préparée n'agit pas absolument comme la peau.

Les avantages du nouveau procédé sont les suivants :

1) Préparation simple et sûre d'un réactif constant.
2) Précipitation rapide et totale des matières tannantes.
3) Faible consommation et éventuellement usage répété du réactif.
4) Suppression des appareils spéciaux de filtration (filtre Procter).
5) Elimination par lavage de toutes matières non tannantes.
6) Pesée directe des matières tannantes fixées.
7) Analogie très étendue avec la poudre de peau.

Ces avantages font que la méthode mérite bien une étude approfondie.

Je poursuis avec M. Schrœder cette étude évidemment sans vouloir me la réserver. Je serai heureux, au contraire, de la voir aussi entreprise par d'autres.

VARIA

Remarques sur l'analyse de la colle.

Par **M. Arthur Miller.**

(*Zeits. für angewandte Chemie.*, XV, p. 1237.)

Nous avons signalé brièvement (*Zeits f. ang. Ch.*, **1902**, p. 482) en quoi consistent les diverses erreurs qu'on peut commettre dans l'examen des colles.

Toutes les colles renferment des quantités variables, suivant le soin plus ou moins grand apporté à leur préparation, de produits azotés, les glutoses, qui proviennent de la décomposition de la glutine ; les composés ne se prennent pas en gelée avec l'eau et sont, par conséquent, sans valeur dans une colle. Dans le dosage chimique de l'azote, on dose l'azote provenant des glutoses et de la glutine et on calcule le tout en glutine. Pour certaines colles on peut trouver ainsi une teneur en glutine notablement trop élevée.

D'après Hofmeister (*Zeits. f. physiol. Ch.*, II, 290), les glutoses, semiglutine et hémicolline, donnent avec le tanin des précipités qui se distinguent du précipité formé par la glutine en ce qu'ils sont solubles dans l'eau chaude. D'après Stelling (*Chem. Zeit.*, XX, 461) le tanin précipite les produits de décomposition de la glutine comme la glutine elle-même ; les méthodes même basées sur la précipitation par le tanin ne donneraient donc pas des résultats exacts.

Pour étudier jusqu'à quel point l'analyse chimique permettait de déterminer la qualité d'une colle nous avons essayé de suivre chimiquement la décomposition progressive d'une gelée de gélatine. Cette décomposition était provoquée par chauffage sous la pression ordinaire et sous pression plus élevée.

Le procédé employé était le suivant. On prépara une émulsion à 15 $^0/_0$ de gélatine de très bonne qualité. On en préleva six échantillons de 500 centimètres cubes qu'on plaça pendant 1, 2, 3, 4, et 5 heures dans un bain d'huile, en remplaçant continuellement l'eau qui s'évaporait. Sur chaque échantillon ainsi que sur le produit initial, on détermina la viscosité, par la méthode de Fels (*Chem. Zeits.*, XXI, 56, 70, XXII, 376), au moyen d'un viscosimètre de Engler. On prit ensuite 20 centimètres cubes de chaque échantillon et on dilua cette quantité à 200 centimètres cubes.

Sur 10 centimètres cubes de la solution ainsi obtenue, on détermine l'azote par la méthode de Kjeldahl modifiée par Woy (*Z. œffentl. Ch.*, IV, 755) et la glutine par la méthode au tanin en excès telle que nous l'avons indiqué (*Zeits. ang. Ch.*, **1902**, p. 486).

La gélatine employée renfermait 15,96 $^0/_0$ d'eau. Pour préparer une émulsion à 15 $^0/_0$ on traitait donc 178,5 gr. de colle par un litre d'eau.

La concentration des liquides titrés était la suivante :

1 centimètre cube de solution de permanganate = 0,003997 gr. $KMnO^4$ = 0,001 gramme de tanin
1 centimètre cube de solution de tanin = 0,00358 gramme de tanin

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour chaque échantillon.

TABLEAU I

Durée de chauffe (heures)	Durée d'écoulement du viscosimètre à 35° (secondes)	Degré de viscosité eau = 54 secondes	Centimètre cube de solution de tanin	Centimètre cube de solution de $KMnO^4$ avant l'addition de poudre de cuir	Centimètre cube de solution de $KMnO^4$ après l'addition de poudre de cuir	Tannin correspondant (gramme)	Centimètre cube de H^2SO^4 N/10 dans la détermination d'azote	Azote correspondant (gramme)
	684	12,67	30	39,7	25,9	0,0936	17,7	0,02478
1	389	7,21	30	48,4	30,1	0,0891	17,1	0,02394
2	268	4,96	25	35,6	20,7	0,0746	16,7	0,02338
3	195	3,61	25	49,3	23,0	0,0632	16,2	0,02268
4	153	2,84	20	39,9	18,7	0,0504	15,8	0,02212
5	109	2,02	20	46,9	21,1	0,0458	15,6	0,02184

En traitant l'émulsion par la vapeur d'eau surchauffée la décomposition de la glutine est encore plus rapide. On procéda comme précédemment en chauffant sous une pression de 2 atmosphères à l'autoclave, pendant 1/2, 1, 2, 3 et 4 heures des émulsions à 15 $^0/_0$ de gélatine. On effectua ensuite les déterminations de viscosité, d'azote et l'essai au tanin, comme dans l'expérience précédente.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

Au bout de 4 heures de traitement, la décomposition de la glutine est totale comme le montre le coefficient de viscosité. La décroissance de l'azote ne correspond pas du tout à cette décomposition. Quant aux indications données par le dosage au tanin, elles se rapprochent plus de la réalité.

Or, il faut maintenant expliquer le déchet d'azote et la diminution du tanin employé. Nous n'en avons trouvé qu'une explication. Comme nous l'avons indiqué, dans la décomposition sous pression,

il se produit un dépôt brun dont la proportion augmente au fur et à mesure de la décomposition. Filtré, lavé et séché à 105°, ce dépôt, titre 12,34 % d'azote ; la détermination a été faite par la méthode de Kjeldahl.

TABLEAU II

Durée de chauffe (heures)	Durée d'écoulement au viscosimètre (secondes)	Degré de viscosité	Centimètre cube de solution de tanin	Centimètre cube de solution de $KMnO^4$ avant l'additton de poudre de cuir	Centimètre cube de solution de $KMnO^4$ après l'additton de poudre de cuir	Tanin correspondant (grammes)	Centimètre cube H^2SO^4 N/10 dans la détermination d'azote	Azote correspondant (grammes)	Propriétés de l'émulsion
	684	12,67	30	39,7	25,9	0,0936	17,7	0,02478	Se gélatinise fortement par refroidissement
1/2	82	1,519	30	45,2	28,0	0,0892	16,8	0,02352	Se gélatinise faiblement par refroidissement
1	60	1,111	25	34,7	27,3	0,0821	15,9	0,02226	Se gélatinise à peine par refroidissement ; faible dépôt
2	58	1,074	20	33,5	23,9	0,0620	14,2	0,01988	Ne se gélatinise pas par refroidissement ; dépôt brun abondant
3	56	1,037	20	49,8	25,1	0,0469	12,8	0,01792	
4	55	1,018	10	35,3	12,4	0,0129	11,4	0,01596	

Nous n'avons, pour le moment, pas effectué d'autres recherches sur ce produit. Remarquons cependant, que la formation de ce composé nous a échappé lors de la décomposition sous la pression ordinaire. Mais la diminution de la quantité d'azote permet de conclure qu'il s'en produit également. Il est probable qu'il était en si faible quantité ou si uniformément réparti que nous ne l'avons pu constater. Les analyses se faisaient, du reste, toujours sur une portion limpide de l'émulsion traitée.

Le tableau II montre nettement que la quantité de tanin employée diminue plus rapidement que la teneur en azote. Le fait de la séparation d'un produit solide n'est pas suffisant pour expliquer ce point.

On fit alors l'expérience suivante :

On précipita par du tanin en très léger excès une solution de gélatine additionnée d'un peu d'alun. On rassembla le précipité sur un filtre et on le lava à la trompe avec de l'eau à 30° jusqu'à ce que le filtratum ne donna plus de coloration bleue avec le chlorure ferrique.

On transforma ensuite, à l'autoclave, une quantité un peu plus considérable de la même gélatine en glutoses. On précipita ensuite par le tanin et lava soigneusement à l'eau chaude. Or, on observa que, même après un lavage prolongé, les eaux de lavage donnaient une coloration bleue avec le chlorure ferrique ; en ajoutant un excès de solution de tanin il se formait un précipité blanc.

L'expérience suivante montre encore mieux combien les deux précipités se comportent différemment. Le précipité humide de tannate de gélatine fut laissé à digérer une heure durant avec de l'eau à 35°. On filtra et le filtratum fut additionné d'un peu de chlorure ferrique. Il se produisit une faible coloration bleue. Un excès de tanin ne produisait aucun trouble. Le précipité de tannates de glutoses fut traité de même ; le filtratum donnait une coloration bleu intense avec le chlorure ferrique, un trouble intense avec le tanin.

Un échantillon du filtratum clair du précipité de tannates de glutose abandonné à lui-même pendant trois heures se trouble ; le trouble disparaît quand on chauffe.

Il semble donc qu'il se produise une sorte d'hydrolyse lors de la dissolution du précipité de tannates de glutoses.

La précipitation par le tanin se produit donc comme il suit : la glutine et les glutoses sont d'abord précipités puis le tannate de glucose, se redissout en grande partie à chaud et passe dans le filtratum.

C'est pour cela que la teneur en glutine, determinée au tanin, se rapproche beaucoup de la réalité. La concordance n'est pas absolue parce que le précipité retient mécaniquement du tannate de glutose, surtout s'il est en forte quantité, la solubilisation de celui-ci étant assez lente.

Ce fait doit aussi être de ceux qui ont conduit Weidenbusch (*Polyt. Journ.* **152**, 204) à admettre que le tanin et la glutine ne se combinent pas en proportion constante. C'est aussi probablement à cette cause qu'est due l'incertitude des données sur cette proportion.

D'autre part, on voit que ces résultats confirment notre conclusion : On peut, par le dosage au tanin, effectuer des déterminations exactes, à condition d'opérer dans des conditions toujours identiques.

En pratique, on n'a jamais à faire à des gélatines aussi profondément décomposées que celles que nous venons d'étudier ; car les fabricants évitent, autant que possible, la formation de ces produits de décomposition.

Il nous a paru important de déterminer quantitativement la teneur en glutose de diverses gélatines pour étudier l'erreur que comporte l'analyse chimique. Stelling (*Chem. Ztg.* XX, 461) a indiqué une méthode qui repose sur ce fait qu'on peut précipiter par l'alcool la glutine de ses solutions. On évapore à sec une portion aliquote du filtratum et l'on pèse le résidu comme « produits organiques de décomposition ». Indépendamment du fait que ce résidu peut renfermer, outre les glutoses, d'autres constituants solubles dans l'alcool de la gélatine, cette proportion de produits non glutineux n'est pas susceptible d'une comparaison quelconque avec les données fournies par les autres méthodes.

Nous avons donc modifié le procédé de la façon suivante. Nous dissolvons 10 grammes de la gélatine à analyser dans 500 centimètres cubes d'eau et sur 20 centimètres cubes de cette solution nous effectuons le dosage d'azote et l'essai au tanin. D'autre part nous traitons 10 grammes de gélatine par 30 centimètres cubes d'eau, nous ajoutons 200 centimètres cubes d'alcool et nous filtrons. On évapore, au bain-marie, 25 centimètres cubes de ce résidu, on reprend par l'eau chaude et l'on répète sur la solution ainsi obtenue le dosage d'azote et l'essai au tanin. Nous décrirons plus loin le détail de ces opérations.

En comparant les valeurs obtenues dans les deux cas sur des quantités à peu près égales de substance, on peut déterminer l'erreur que produit la teneur en glutoses.

La solution de permanganate employée pour ces analyses était au même titre que la précédente, la solution de tanin renfermait 4,05 gr. par litre.

Les résultats de la première série d'essai — analyse de la colle même — sont consignés dans le tableau IV.

Ceux de la seconde série — analyse de la portion soluble dans l'alcool — sont consignés dans le tableau V. A ce sujet il faut remarquer ce qui suit : Comme Kissling (*Chem. Ztg.* XXII, 171) l'indique dans sa critique du procédé de Stelling, la solution alcoolique renferme toujours un peu de glutine, celle-ci n'étant pas absolument insoluble dans l'alcool à 72 %₀ employé par Stelling.

D'après un calcul analogue à celui de Kissling on obtient le résultat suivant en ce qui concerne notre dispositif expérimental :

10 grammes de gélatine occupent un volume de 8 centimètres cubes, le volume total de liquide est donc de 238 centimètres cubes qui, diminué de 30 centimètres cubes d'eau, donne 208 centimètres cubes d'alcool à 96 % correspondant à 200 centimètres cubes d'alcool, le liquide est donc une solution alcoolique à 84,1 %.

On diminue ainsi notablement l'erreur due à la solubilisation d'une petite quantité de glutine, la teneur en alcool étant plus élevée.

TABLEAU III

Echantillons Numéros	Centimètre cube de solution de tanin	Centimètre cube de solution $KMnO^4$ avant le traitement à la poudre de cuir	Centimètre cube de solution $KMnO^4$ après le traitement à la poudre de cuir	Tanin correspondant (grammes)	Centimètre cube H^2SO^4 N/10 pour la détermination de l'azote	Azote correspondant (grammes)
1	30	23,05	10,9	0,10745	19,7	0,02750
2		23,0	10,6	0,10910	20,0	0,02800
3		31,6	13,4	0,10330	18,9	0,02646
4		27,3	15,6	0,10900	20,1	0,02814
5		36,15	17,4	0,10275	18,8	0,02632
6		38,6	20,5	0,10340	18,9	0,02646
7	25	16,5	12,6	0,09735	17,8	0,02492
8		20,8	18,6	0,09905	18,1	0,02534
9		26,3	22,4	0,09775	17,8	0,02492
10		27,9	23,0	0,09635	17,6	0,02464
11		35,2	24,9	0,09095	16,6	0,02324

TABLEAU IV

Echantillons Numéros	Centimètre cube de tanin	Centimètre cube de solution $KMnO^4$ avant le traitement à la poudre de cuir	Centimètre cube de solution $KMnO^4$ après le traitement à la poudre de cuir	Tanin correspondant (grammes)	Centimètre cube H^2SO^4 N/10 pour la détermination de l'azote	Azote correspondant (grammes)
1	10	42,4	5,0	0,00310	1,2	0,00168
2		41,45	3,5	0,00255	1,4	0,00196
3		41,3	4,0	0,00320	1,5	0,00210
4		39,7	3,5	0,00430	1,8	5,00252
5		39,85	4,5	0,00515	2,2	0,00308
6		39,5	4,5	0,00550	3,2	0,00448
7		39,9	6,6	0,00720	3,4	0,00476
8		42,05	8,25	0,00670	1,9	0,00266
9		38 1	4,9	0,00730	2,4	0,00336
10		38,4	7,3	0,00940	3,5	0,00490
11		38,2	7,4	0,00970	3,	0,00490

Désignation des échantillons

Numéros	Désignation	Numéros	Désignation
1	Colle de Coignet, fils, à Lyon.	7	Colle d'os marque Maguet.
2	Gélatine de Potin frères.	8	Colle forte allemande (*a*).
3	Colle forte russe.	9	» » (*b*).
4	Colle forte de Cologne (*a*).	10	» 2e qualité.
5	» » (*b*).	11	» qualité inférieure.
6	Colle pour doreur.		

D'après ces données on calcule les erreurs suivantes :

Echantillon. Numéro.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Erreur lors de la détermination pour l'azote.	1,3	1,4	1,6	1,8	2,3	3,4	3,8	1,2	2,7	4,0	4,2
» » par le tannin.	0,6	0,5	0,6	0,8	1,0	1,1	1,5	1,4	1,5	1,9	2,0

On le voit, la détermination de l'azote correspond à 2 °/₀ près environ à l'analyse exacte d'une gélatine de bonne qualité. On substituera avec avantage à ce dosage le procédé au tanin.

Nous avons encore déterminé à nouveau l'équivalent du tanin en glutine, nous avons admis que la gélatine employée ne contenait que de la glutine, de l'eau et des cendres. Elle renfermait 15,96 °/₀ d'eau et 1,49 °/₀ de cendres.

On dissolvait dans 500 centimètres cubes d'eau 1,215 gr. de gélatine — correspondant à 1,000 gr. de glutine pure — on prenait 10 centimètres cubes de cette solution, on ajoutait 40 centimètres cubes de tanin à 4,05 gr./l. puis on titrait le filtratum, avant et après traitement à la poudre de cuir, par le permanganate.

On trouva ainsi que 100 grammes de tanin précipitent 139,3 gr. de glutine.

Pour les gélatines impures on employera avec succès la méthode de Woy combinée avec la modification que nous avons indiquée de la méthode de Stelling.

On procédera donc comme il suit :

On dissout 10 grammes de colle dons 500 centimètres cnbes d'eau. On fait une détermination d'azote sur 20 centimètres cubes de cette solution et l'on emploie pour celle-ci a centimètres cubes d'acide sulfurique normal-décime.

On porte 10 grammes de colle dans un ballon de 250 centimètres cubes on laisse gonfler avec 30 centimètres cubes d'eau puis dissoudre au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute, en agitant vivement de l'alcool à 96 °/₀ presque jusqu'au trait du ballon. La glutine se sépare et la solution se clarifie en 12 à 18 heures.

On achève alors de remplir le ballon et on filtrs sur un filtre plié sec. On évapore 25 centimètres cubes de la solution obtenue, on reprend par l'eau le résidu et on dose l'azote. Cette détermination necessitera b centimètres cubes d'acide décime normal.

La teneur en glutine de la colle considérée est de

$$5(a - b)\ 0{,}76080\ \%.$$

D'après les chiffres des tableaux III et IV, la teneur en glutine de la colle N° 10 est de 60,4 °/₀. La première détermination d'azote en indiquerait 63,1 °/₀.

Il est à observer que les valeurs que fournit cette méthode sont un peu faibles, en raison du fait signalé par Kisling.

Sur la falsification du café torréfié par addition d'eau et de borax.

Par **M. E. Bertarelli.**

(*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, III.)

On ne s'occupe guère, dans les expertises chimiques, de la falsification du café torréfié par addition d'eau car le café n'absorbe que difficilement ce liquide. Ayant eu récemment l'occasion de trouver un cas de ce genre, où il y avait eu falsification par addition d'eau, j'ai pensé qu'il fallait attirer l'attention sur ce fait.

On vend à bas prix diverses sortes de cafés bruts de qualité inférieure. A la torréfaction, ils perdent, comme je m'en suis convaincu moi-même, plus de 20 °/₀ de leur poids, de sorte que leur prix s'élève beaucoup. Plusieurs commerçants ont cherché à additionner d'eau ces cafés afin de les vendre plus facilement et à plus bas prix. Mais les fèves n'absorvent l'eau que difficilement et, au bout de quelques jours, le café une fois moulu devient pâteux, ce qui permet de reconnaître facilement la fraude.

Pour obvier à cet inconvénient, on essaya d'ajouter du borax au café. Indépendamment du fait qu'on en augmente ainsi le poids, il rend les grains de café plus durs et plus brillants et masque la présence d'un excès d'humidité. Ordinairement, on traite le café fraîchement torréfié par une solution bouillante

de borax et on le vend après dessiccation. Par ce procédé, on peut, comme cela résulte de mes expériences en employant une solution à 4 ou 5 % de borax, augmenter le poids du café de 12 % et plus.

Cette addition de borax ne peut avoir aucune influence sur la santé car, comme Rabusteau et Payen l'ont montré, le borax, même pris en grande quantité, est tout à fait inoffensif ; mais il s'agit d'une fraude, car le café ainsi traité a beaucoup moins de valeur que le café pur.

On peut prouver cette fraude de diverses façons, notamment en déterminant le poids spécifique, la composition des cendres et la teneur en eau, ou en décelant directement le borax. Les déterminations du poids spécifique ou des cendres ne permettent pas de conclure avec certitude à l'addition simultanée d'eau et de borax. On n'ajoute jamais beaucoup de borax et celui qu'on ajoute — le borax du commerce — contient la moitié de son poids d'eau de cristallisation. L'augmentation de poids des cendres due au borax est compensée par l'élévation de la teneur en eau et l'on trouve fréquemment que le café fraudé de cette façon a une teneur en cendres plus faible que la normale. En outre, il faut tenir compte de ce fait que la proportion de cendres varie dans d'assez grandes limites. König [1], d'après les analyses de Payen, Hassal et Krauch, fixe ces limites à 4,00-5,20 % pour le café torréfié ; il indique une teneur moyenne en eau de 10 % pour le café vert et de 1,0-1,5 % pour le café torréfié. D'après Ludwig [2], la proportion de cendres varie de 3,55 à 3,75 %, d'après Levy [3] elle est de 3,19 %, d'après Blyth, de 3,75 %.

L'analyse de divers échantillons de café de Santos m'a donné les résultats suivants :

I. — Echantillons de café non fraudé au borax

		Eau %	Cendres %
Echantillons 1	Café brut	13,20	4,06
	» torréfié	3,80	4,58
Echantillons 2	Café brut	11,36	3,50
	» torréfié	2,80	3,86
Echantillons 3	Café brut	12,60	3,64
	» torréfié	2,80	3,90

II. — Echantillons de café fraudé au borax

		Eau %	Cendres %
Echantillons 1	Café brut (non fraudé)	10,10	4,20
	» torréfié	10,90	4,22
Echantillons 2	Café brut (non fraudé)	12,08	3,50
	» torréfié	10,60	3,45

Comme on le voit, la proportion de cendres ne permet pas de reconnaître l'addition de borax.

J'ai effectué moi-même des essais d'addition de borax. Je traitais le café torréfié par une solution à 5 % de ce sel et bouillante. L'analyse des échantillons ainsi préparés m'a donné les résultats suivants :

	Eau %	Cendres %
Café brut	10,80	3,90
» torréfié non fraudé	2,30	4,20
» torréfié fraudé (après 24 heures de dessication)	11,65	4,05

La teneur en cendres du café traité au borax est donc inférieure à celle du café non fraudé. Les chiffres qui précèdent se rapportent à du café qui n'a été séché que 24 heures ; la quantité d'eau diminue un peu dans les jours qui suivent, mais elle reste toujours supérieure à 10 %.

Comme on le voit, le moyen le plus simple de reconnaître la fraude est de déterminer la teneur en eau. Lorsqu'un café torréfié contient plus de 4 % d'eau, on doit toujours conclure à une falsification. D'après Villiers et Collin, un bon café torréfié ne doit pas renfermer plus de 3 % d'eau.

Le procédé le plus sûr pour reconnaître la présence de borax et de là conclure à la probabilité de la fraude — car on n'ajoute guère du borax que pour masquer l'addition d'eau — est de rechercher directement ce sel. Pour cela il suffit de moudre 4-5 grammes du café à essayer et de les calciner dans un creuset de platine. L'aspect seul des cendres permet déjà de conclure à la présence ou à l'absence de borax. Dans le premier cas, on obtient une masse compacte, vitreuse et brillante. On additionne les cendres d'acide chlorhydrique, pour mettre l'acide borique en liberté et l'on fait l'essai au papier de curcuma. D'autre part, on évapore une petite quantité de la solution et on traite par l'acide sulfurique et l'alcool ; la couleur de la flamme de ce mélange permet de reconnaître facilement l'acide borique. Une fois la présence de l'acide borique bien constatée, on procède au dosage de l'eau.

En pratique, on peut aussi reconnaître rapidement l'acide borique en évaporant environ 250 centimètres cubes de l'extrait obtenu avec le café à analyser et en recherchant dans le résidu l'acide en question.

Sur douze échantillons de café, j'ai trouvé deux falsifications au borax ; il résulte de ce fait qu'on doit faire attention à cette fraude quand on examine les cafés, surtout ceux de qualité inférieure.

---

(1) König. — *Chemische Zusammensetzung d. Menschl. Nahrungs u. Genusmittel*, p. 255.
(2) Guareschi. — *Enciclopedia di chimica supp.*
(3) Polli. — *Caffé, the, ecc.*, Milan, 1885.
(3) W. Blyth. — *Foods, their composition and analysis*, Londres, 1882.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 octobre. — La discontinuité des travaux extérieurs des muscles comparés à la discontinuité de leurs travaux intérieurs, au point de vue de la dépense d'énergie qu'entraine la contraction, par M. A. Chauveau.

Le rapport de la dépense A du travail dont la valeur se règle sur l'étendue du déplacement de la charge, à la dépense, B, du travail qui doit sa valeur à celle de la charge placée a pour valeur dans le cas des alternances musculaires avec multiplication des mises en train de la contraction :

1° Dans les expériences sur le travail moteur : $\frac{A}{B} = 0,750$;

2° Dans les expériences sur le travail résistant : $\frac{A}{B} = 0,723$;

Le rapport de la dépense A à la dépense B dans le cas des alternances de travail moteur et de travail résistant exécutés par la même contraction continue avec raccourcissement croissant et raccourcissement décroissant est représenté par :

1° Dans les expériences avec les fléchisseurs : $\frac{A}{B} = 0,591$;

2° Dans les expériences avec les extenseurs : $\frac{A}{B} = 0,569$.

Ainsi l'économie de la dépense du travail extérieur qui s'accroît par accroissement du parcours de la charge, sur celle du travail qui s'accroît par accroissement de la charge elle-même, est incomparablement plus grande dans le cas où le travail intérieur de la contraction musculaire est continu et ainsi soustrait aux mises en train réitérées du travail intérieur discontinu. D'où l'on conclut une fois encore que, pour rendre aussi peu onéreuse que possible la discontinuité nécessaire du travail intérieur des muscles chargés d'un travail extérieur simple, moteur ou résistant, il convient de restreindre le nombre des mises en train de ces muscles, en donnant aux déplacements des rayons osseux la plus grande amplitude possible.

M. Moissan présente l'édition anglaise de son ouvrage intitulé modestement « Le Four électrique ».

L'auteur avait fait déjà paraître en France, 1897, et, quelques années plus tard, en Allemagne, sous le même titre « Le four électrique » un ouvrage rempli d'erreurs, dénotant chez l'auteur un parti pris inconcevable, ou une ignorance absolue des recherches antérieures aux siennes.

Ces erreurs sont reproduites, avec un soin jaloux, dans l'édition anglaise, aggravées par les commentaires de la nouvelle préface écrite par M. Moissan, en juillet 1904 (cette date est à retenir).

Disons d'abord, que le titre même de l'ouvrage est une impropriété, car il fait prévoir une étude générale, ou, tout au moins un historique fidèle de la question, tandis que l'auteur n'y cite qu'un très petit nombre d'appareils, et non des plus caractéristiques ; il n'y décrit qu'un seul type de four — four à arc, avec électrodes horizontales, connue de longue date sous le nom de Four Louis Clerc,— et oublie d'en citer le véritable inventeur.

En somme, dernier venu, pour ainsi dire, en 1892, dans une voie déjà largement exploitée et qui avait conduit à des découvertes remarquables, M. Moissan critique les unes, passe sous silence les autres, et se pose en innovateur, en créateur du Four électrique et de la chimie des hautes températures.

Il est facile de démontrer combien cette prétention est peu justifiée.

Dès le début, dans un historique très incomplet, M. Moissan cite parmi les physiciens qui se sont occupés de la question : Despretz, Siemens et Hutington, Cowles, Grabau, Acheson ; il oublie de mentionner ceux qui comme Borchers (1880), Louis Clerc (1881), Héroult (1886), Minet (1887), avaient poursuivi des recherches constituant précisément des antériorités à ses travaux, et cela 10, 15 ans avant les siens propres.

Plus loin, M. Moissan prétend avoir réalisé un Four où *l'action calorifique du courant est nettement séparée de son action électrolytique* : en d'autres termes, un Four, où l'arc n'est pas en contact avec les matières traitées, *disposé de façon qu'on puisse accumuler dans un espace restreint une grande somme d'énergie, et où la déperdition de chaleur est reduite au minimum.* Mais tous ces désiderata sont les caractéristiques même du Four Louis Clerc, que ce dernier a breveté, le 13 août 1881, en Belgique (1).

Voici du reste un résumé des revendications de ce brevet :

« Le Four est formé d'une substance quelconque. mais plus spécialement d'un aggloméré de magnésie calcinée et d'un oxyde métallique comprimés (Louis Clerc employait aussi le carbonate de chaux), en un seul bloc, ou en plusieurs susceptibles d'être juxtaposés et enfermés dans une enveloppe commune en fonte ou en tôle. En son centre, une cavité (chambre de réaction) où jaillit un arc aux extrémités de deux électrodes de charbon, qui sont *perpendiculaires*, *obliques* ou *horizontales* ».

Avec ce Four, Louis Clerc obtint facilement la fusion des matières les plus réfractaires, et en particulier de la chaux, qui coulait comme de l'eau.

Borchers n'avait-il pas obtenu, en 1880, dans son four à résistance, la réduction par le carbone des oxydes considérés jusqu'alors comme irréductibles?

(1) *L'Electrolyse par fusion ignée*, par Adolphe Minet. — Communication à la Société internationale des Electriciens (mai 1890).

En même temps que M. Moissan commençait ses études, Violle n'a-t-il pas déterminé la température de l'arc, Girard et Street(1) n'ont-t-ils pas transformé, dans leur four à arc, le charbon en graphite ?

Tout cela constitue bien réellement des exemples de chimie à haute température.

Enfin les travaux de MM. Héroult et Minet ont précédé de six années les recherches de M. Moissan et méritaient une citation.

Car, par leurs recherches sur l'aluminium (1886-1887), ces ingénieurs peuvent être considérés comme les promoteurs de l'Electro-Métallurgie, au même titre que Cowles et Acheson.

Il faut aussi rappeler que c'est, en 1887, qu'Héroult établit son fameux Four-Cathode, à marche continue, universellement appliqué, et qui remplit, en Electro-métallurgie, une fonction aussi importante que le Bessemer en Métallurgie.

Ce sont des faits de notoriété publique, et que M. Moissan connaît parfaitement ; pourquoi les passe-t-il sous silence, aujourd'hui, alors qu'il était le premier, en 1890, à en reconnaître l'importance.

Disons aussi que l'Editeur du Livre Anglais, avait annoncé en juillet dernier l'ouvrage, sous le nom de « Recherches expérimentales avec le Four Electrique » titre plus conforme au sujet traité par l'auteur.

M. Moissan aurait été mieux inspiré en n'exigeant pas, à la dernière heure, le titre primitif, cherchant encore à se poser en novateur d'une science nouvelle, en réalité, bien connue et appliquée, avant lui, d'une façon indiscutable.

L'Edition anglaise, comme les éditions française et allemande comprend quatre chapitres, qui sont restés *identiques à eux-mêmes*, sauf le quatrième, où l'auteur parle de quelques nouveaux carbures, borures, siliciures, etc., d'importance très secondaire, du reste.

Si donc, on s'en rapportait complètement à M. Moissan il n'y aurait rien de nouveau à dire sur le Four Electrique, et ses applications, depuis 1897 ; aucun progrès n'aurait été réalisé dans la préparation des métaux purs tels que le sodium, le magnésium, le lithium, le baryum, le strontium ; l'électro-métallurgie de l'aluminium serait restée stationnaire ; la préparation des alliages ferro-nickel, ferro-chromé, ferro-silicium, etc., n'aurait reçu aucun développement ; l'électro-métallurgie du fer serait un mythe ; le traitement, à haute température, de certaines matières réfractaires réalisé, ces dernières années n'existerait que dans l'imagination de quelques auteurs ; enfin, les nombreux ouvrages de Borchers, en Allemagne, de Minet, en France, sur le Four électrique, ainsi que les études sur le même sujet, de Carlson, de Frœlich, de Richards, de FitzGerald, ne seraient que des œuvres d'imagination.

Il nous reste encore deux observations à faire ; l'une relative à la production artificielle du diamant, l'autre au carbure de calcium industriel.

Le lecteur se rappelle, sans doute, le travail de M. Combes, paru ici en novembre 1903, et réfutant les conclusions que M. Moissan avait cru devoir tirer de ses recherches sur la transformation du charbon en diamant.

Je rappellerai les deux principaux arguments de M. Combes :

1° La biréfrégence qui est la caractéristique des cristaux obtenus par M. Moissan, et considérés par celui-ci comme étant du diamant, n'est, dans le vrai diamant, qu'accidentelle et locale, c'est-à dire limitée à une portion du cristal, généralement autour d'une cavité ou inclusion ;

2° Une analyse minutieuse des propres cristaux de M. Moissan, donnée par ce dernier, indique ce que l'auteur avait dissimulé, une teneur de 87,09 $^0/_0$ de carbone, 16,12 $^0/_0$ de cendres.

La somme donne un excédent de 3,12 $^0/_0$, erreur très compréhensible dans une analyse opérée sur une aussi petite quantité de matière : 0,0155 gr.

Conclure de là, dit M. Combes, que la substance considérée est du diamant peut paraitre imprudent.

Tout lecteur impartial trouvera étrange que M. Moissan ait passé sous silence les objections de M. Combes, dans un nouvel ouvrage, où la production du diamant tient une grande place.

L'auteur se devait à lui-même de les refuter, de procéder à de nouvelles expériences plus concluantes que les premières et ne donnant prises à aucun doute.

Passons maintenant à la seconde observation qui a trait au carbure de calcium, *le point de départ* des recherches de M. Moissan avec le Four électrique.

Dans l'historique de cette question (éditions française et allemande), M. Moissan cite comme expérimentateurs ayant produit des carbures alcalino-terreux, Winkler, Maquenne, Travers, Willson ; il cite dans l'édition anglaise, quelques chimistes qui se sont occupés du carbure de calcium industriel, tels que C. Willgerodt, de Brevans, D. Hubou, Giraud, Bergé et Reychler. Nous ne trouvons nulle part le nom de M. Bullier.

Cet oubli systématique ne tend rien moins qu'à faire supposer, que M. Bullier n'était qu'un prête-nom pour la prise d'un brevet, et que son rôle, dans toute cette affaire, est trop mince pour qu'il mérite d'être cité dans un ouvrage qui a la prétention d'être scientifique.

Or, ceci est absolument contraire à la réalité.

Dès 1890, M. Bullier s'intéressait déjà aux nouvelles applications du Four électrique, et souhaitait de s'en servir pour *produire des corps nouveaux à haute température.*

En 1892, M. Bullier qui avait assisté M. Maquenne dans ses recherches sur le carbure de baryum, songea au four électrique pour la production des carbures métalliques, et la production accidentelle d'un carbure de calcium en quantité infinitésimale à la même époque par M. Moissan, l'engagea définitivement dans cette voie.

Indépendamment de M. Moissan, il donna suite à son projet et eût la fâcheuse inspiration de présenter à ce dernier, en septembre 1903, des blocs de carbure de calcium pur et cristallisé (2).

---

(1) *Les fours électriques et leur application à la transformation du carbone en graphite*, par Ch. Street. Communication à la Soc. int. des Electriciens (mai 1895).

(2) Ce sont ces blocs que M. Moissan présentait, à cette époque, à la Société de pharmacie sans dire un mot de celui qui les lui avait apportés.

Il lui signala l'*importance industrielle* de ce produit comme générateur de l'acétylène, et l'application de ce gaz à l'éclairage.

Cette affirmation eut le don d'exciter la vive hilarité de M. Moissan qui, ne croyant pas tout d'abord à l'avenir industriel du carbure de calcium, laissa à M. Bullier toute latitude pour s'assurer par un brevet les bénéfices de son invention, voulant s'en réserver, disait-il, l'étude scientifique ainsi que celle des autres carbures et composés similaires.

Cependant, depuis l'édition allemande un fait notable s'est produit que M. Moissan, moins que personne, ne saurait ignorer. Dans l'audience du 6 février 1903, devant la Cour d'appel (IVe Ch.) de Paris, on a donné lecture de lettres très suggestives de M. Moissan et dont le *Moniteur scientifique* a parlé dans son numéro de juin 1904, p. 401. Si, à la suite des propres lettres de M. Moissan, le Tribunal a jugé que M. Bullier était l'inventeur du carbure de calcium pur et cristallisé, comment se fait-il que M. Moissan dans l'édition anglaise du four électrique qu'il présentait à l'Académie des sciences, n'ait pas soufflé mot pour expliquer le silence qu'il garde sur ce sujet. Ceci aurait été intéressant à tous égards.

Il conviendra donc de revenir sur toutes ces questions.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Un ouvrage de M. M. d'Ocagne ayant pour titre : « Leçons sur la topométrie et la cubature des terrasses. »

— Sur l'expérience de Perrot. Note de M. Louis Maillard.

— Photographie en couleurs obtenues par la méthode interférentielle sans miroir de mercure. Note de M. E. Rothé.

Il suffit de placer dans un appareil quelconque, la face verre tournée vers l'objet, une plaque transparente au gélatino-bromure, préparée d'après les indications de M. Lippmann. Comme pour les photographies interférentielles ordinaires, la pose est très variable suivant que l'objet est placé au soleil ou à l'ombre (30 minutes au soleil, 2 heures dans une salle de laboratoire). La photographie du spectre d'une lampe à arc exige environ 15 minutes. L'acide pyrogallique (formule de MM. Lumière) a paru être le révélateur le mieux approprié. Le rouge vif est la couleur la plus difficile à obtenir en vraie valeur.

— Sur les températures de transformation des aciers. Note de MM. Georges Charpy et Louis Grenet.

Il résulte de cette note que les résultats fournis par la méthode thermo-électrique et la méthode dilatométrique ne présentent pas de corrélation bien nette, sauf pour l'acier le plus doux. 2° Les résultats fournis par la méthode de la résistance électrique et la méthode dilatométrique concordent très sensiblement qualitativement et même quantitativement dans les limites de précision des mesures.

— Dérivés substitués du Phényldiazoaminobenzène. Note de MM. Léo Vignon et Simonet.

Le phényldiazoaminobenzène a été préparé par l'action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine. Les amines ont été diazotées à l'état de chlorhydrate, puis copulées avec la diphénylamine en solution alcoolique en présence du carbonate sodique vers 4°, 5° C. Le diazoaminé formé est précipité par l'eau et la glace en excès, puis extrait par l'éther. L'éther desséché par contact avec CO^3K^2 solide étant ensuite évaporé, laisse comme résidu le diazoaminé. Tous les dérivés de substitution du phényldiazoaminobenzène peuvent s'obtenir de cette façon : ces corps ont les propriétés générales des dérivés diazoaminés. Ils sont, en général, peu stables ; leurs stabilités sont inégales et semblent augmenter avec le nombre des substitutions.

— La taille, le buste, le membre inférieur chez les individus qui ont subi la castration. Note de M. Eugène Pittard.

1° La castration augmente la taille absolue du groupe humain qui la subit ;

2° Chez les castrats le buste participe d'une manière incomparablement moins grande que le membre inférieur au développement exagéré de la taille.

3° En comparant les individus châtrés aux individus normaux de même taille, on constate que le buste se développe relativement beaucoup moins chez les premiers que chez les seconds ; et cette inégalité d'accroissement s'accentue au fur et à mesure que la taille s'élève ;

4° Par contre, le membre inférieur s'accroît d'une manière exagérée chez les castrats. Cette exagération de croissance reste en même fonction de la taille.

— Culture d'un trypanosome de la grenouille chez une Hirudinée relation ontogénique possible de ce Trypanosome avec une Hémogrégarine. Note de M. A. Billet.

— Sur quelques Hémoflagellés des Téléostéens marins. Note de M. C. Lebailly.

— Nouvelles observations géologiques sur les nappes de la région du Brenner. Note de M. Pierre Termier.

— M. A. Dauphin adresse une note ayant pour titre : « Etude des appareils d'aviation. »

— M. Darfeuille adresse des notes sur une nouvelle pile, un baromètre hydrostatique et divers autres appareils.

Séance du 17 octobre. — Sur les quatre premiers fascicules du « Catalogue photographique du Ciel », publiés par l'Observatoire de Toulouse. Note de M. Lœwy.

— Etude du troisième groupe de bandes de l'air avec une forte dispersion. Note de MM. Deslandres et A. Kannapell.

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts transmet à l'Académie une lettre de M. le commandant Riondel et un document imprimé relatifs à la question des collisions en mer.

— M. le Secrétaire général signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : un ouvrage de M. Marchis, ayant pour titre : « Leçons sur la navigation aérienne. »

— Sur un nouveau système de micromètre. Note de M. Millochau.

— Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatorial Brunner de $0^m,16$), pendant le deuxième trimestre de 1904. Note de M. J. Guillaume.

— Des éléments des vibrations moléculaires en rapport avec le sens de la propagation des ondes sonores. Note de M. L. Bard.

— Recherches ébullioscopiques sur les mélanges de liquides volatils. Note de M. C. Marie.

Il résulte de cette note que pour des mélanges d'eau et d'alcool et d'un corps facilement soluble dans ces deux dissolvants, la résorcine, les résultats obtenus dans la détermination de la constante ébullition ne cadrent pas avec la formule de Nernst. Lorsqu'on opère sur des corps facilement solubles à la fois dans l'eau et l'alcool, la constante est sensiblement la même que dans l'alcool pur. Pour les corps solubles dans l'eau seule, non seulement il n'en est plus de même, mais on constate un abaissement du point d'ébullition.

— Action des solutions organomagnésiennes sur les dérivés halogénés du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Note de MM. V. Auger et M. Billy.

Avec les biiodure ou le trichlorure de phosphore et l'iodure de magnésium éthyle, on obtient du tétraméthylphosphonium. Avec les dérivés bromomagnésiens qui ne donne pas lieu à la formation de biiodure de phosphore, on obtient un produit qui, par oxydation, fournit une petite quantité d'oxyde de triméthylphosphine et de diméthylphosphinate de sodium et de l'acide monométhylphosphinique.

Le dérivé disubstitué est le plus abondant. Au lieu de dérivés halogénés du phosphore, si on emploie le phosphore on obtient un produit jaunâtre dont on retire par oxydation les dérivés alcoylés mono et disubstitués. Le chlorure d'arsenic donne dans les mêmes conditions de l'acide monoéthylarsinique et de l'acide diéthylarsinique, mais le principal produit est l'oxyde de triéthylarsine.

Avec le chlorure d'antimoine on obtient l'éthylstibine.

— Sur un persulfate organique. Note de MM. R. Fosse et P. Bertrand.

Le dinaphtopyranol s'unit avec une molécule d'acide sulfurique avec élimination d'une molécule d'eau. Le sulfate obtenu cristallise avec une molécule d'acide sulfurique et de l'eau. En faisant varier la concentration de l'acide employé à la préparation, on obtient plusieurs hydrates,

$$CH\left\langle \begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ \hline C^{10}H^{6} \end{matrix} \right\rangle O.OSO^{4}OH + SO^{4}H^{2} + n\,H^{2}O$$

dérivant du persulfate acide.

$$CH\left\langle \begin{matrix} C^{10}H^{6} \\ \hline C^{10}H^{6} \end{matrix} \right\rangle O.OSO^{2}OH + SO^{4}H^{2}.$$

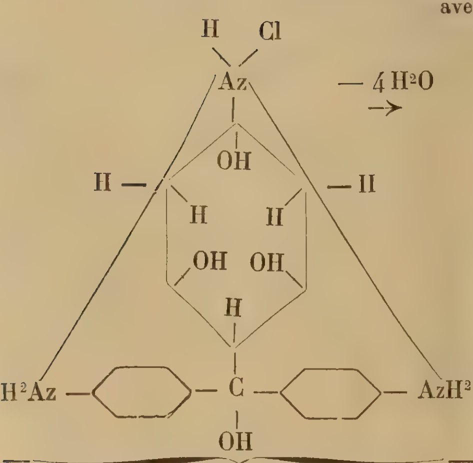
Ce corps jouit de propriétés oxydantes, il présente certaines analogies avec les persulfates alcalins.

— La constitution de sels des rosanilines et le mécanisme de leur formation. Note de M. Schmidlin.

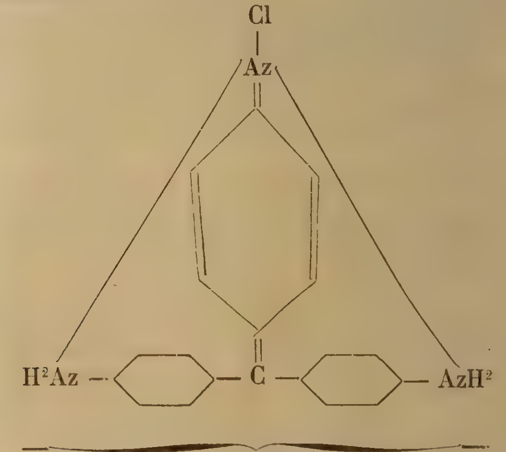
D'après des considérations d'ordre théorique et expérimental, on peut admettre la formule quinomique attribuée par MM. Fischer et Nietzki pour la constitution de rosanilines, modifiée et indiquée par les schémas suivants :

H Cl
Az
H H
$+ 3\,H^2O$ →
H²Az — C — AzH²
OH

Rosanilinecarbinol au moment du contact avec un acide



Tétraoxycyclohexane rosaniline, incolore et instable comme sel monoacide



Chlorhydrate de rosaniline (fuchsine) coloré à l'état monoacide

Première phase

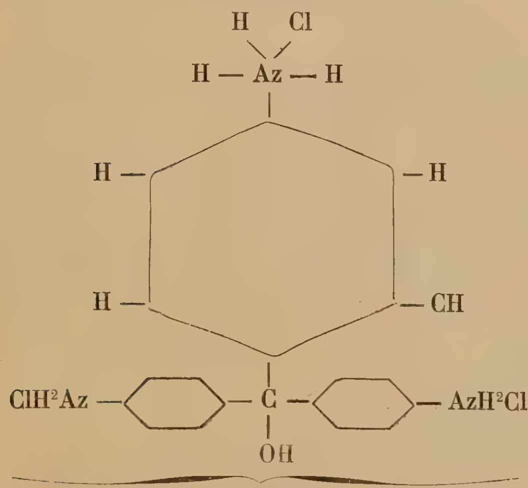
Cl | Az = (H²Az —◯— C —◯— AzH²) + 2 HCl →

Monochlorhydrate coloré (fuchsine)

Cl | H — Az — H = ... Cl H²Az —◯— C —◯— AzH² Cl + 4 H²O

Trichlorhydrate de rosaniline coloré et instable

Deuxième phase



Tétraoxycyclohexane rosaniline incolore et stable
à l'état triacide

— Tétrahydrure et octohydrure d'anthracène. Note de M. Marcel Godchot.

Pour préparer le tétrahydrure et l'octohydrure d'anthracène on opère par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, et en employant une température de 250°. Le tétrahydrure est un corps qui cristallise en tablettes incolores fusibles à 89° et se sublimant à une température un peu plus élevée. Il distille sous la pression ordinaire entre 309-313° (non corr). Il est insoluble dans l'eau ; la benzine bouillante est son meilleur dissolvant. Il est difficilement entraînable par la vapeur d'eau. Sa solution présente une fluorescence bleue. Il donne une coloration rouge avec l'acide picrique. Par oxydation au moyen de l'acide chromique il donne de l'anthraquinone.

L'octohydrure d'anthracène se forme presque seul dans l'hydrogénation de l'anthracène à la température de 200° C. Ce composé cristallise en petites tablettes fusibles à 40° C., sublimables au-dessus de leur point de fusion. Il distille sans décomposition sous la pression ordinaire entre 2922-95°C. (non corr). Il est insoluble dans l'eau et se dissout à chaux dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine et ses homologues. Les solutions ont une fluorescence verte caractéristique. Il se combine à l'acide picrique en donnant un picrate cristallisé fusible à 80° C. Avec le brome et le chlore il donne des dérivés substitués ou d'addition soit de l'hexahydrure dibromé, soit de l'octohydrure di ou monobromé. L'octohydrure d'anthracène dibromé fond à 194° (non corr.) il est en aiguilles incolores. L'hexahydrure d'anthracène dibromé est en aiguilles fines jaunâtres fusibles à 162° (non corr.). L'octohydrure monobromé est un liquide qui est entraîné très peu par la vapeur d'eau. Sous l'influence des oxydants l'octohydrure d'anthracène donne une tétrahydroanthraquinone et une hexahydrocétone anthracénique.

— Sur l'origine de l'acide carbonique dans la graine en germination. Note de M. Edouard Urbain.

Il résulte de cette note que l'on doit admettre comme établie la formation d'acide carbonique aux dépens des albuminoïdes. Dès lors, il faut considérer que les dédoublements protéolytiques constituent la première phase de la germination précédant l'action lipolytique.

— Etude sur les états successifs de la matière végétale. Note de MM. Eug. Charabot et Alex. Hébert.

Indépendamment de toute considération de métamorphose chimique modifiant la solubilité des corps et leur grandeur moléculaire, la pression osmotique tendrait à augmenter dans la tige et à provoquer ainsi l'exode des matières demeurées solubles vers l'inflorescence riche en eau. Là, en effet, la proportion des matières solubles est notable au premier stade considéré, sans doute, parce qu'elles affluent après une longue évolution durant laquelle elles sont suffisamment compliquées pour posséder des poids moléculaires élevés. Puis, les effets de l'action chimique se manifestent par une réduction des poids moléculaires et, dès lors, par une quantité moindre de matière organique dissoute comparativement à la matière insoluble qui forme le squelette des tissus : l'équilibre osmotique, dans ce dernier cas, nécessitera en effet la présence d'un plus faible poids de substance dissoute, le poids moléculaire de celle-ci devenant moins élevé. Cette manière de voir concorde avec les accroissements subis par le poids des divers organes.

— Périodicité vitale des animaux soumis aux oscillations du niveau des hautes mers. Note de M. Georges Bohn.

— Les cellules agglutinantes des Eolidiens. Note de M. Paul Abric.

— Description de quelques nouvelles espèces de Trypanosomes et d'Hémogrégarines parasites des Téléostéens marins. Note de MM. E. Brumpt et Lebailly.

— Sur les auxospores de deux Diatomées pélagiques. Note de M. J. Pavillard.

— Sur les nappes de la région de l'Ortler. Note de M. Pierre Termier.

Les plis empilés de l'Orter sont bien des nappes, et ces nappes, qui viennent du sud, se prolongent, au nord, jusqu'aux Alpes septentrionales.

— Sur les macles. Note de M. G. Friedel.

1° Un même principe rend compte des macles et de la syncristallisation des composés isomorphes. C'est le suivant : Pour qu'un édifice cristallin soit stable, il n'est pas nécessaire que la périodicité soit respectée dans toute son étendue. Il n'est pas même nécessaire qu'il se compose partout des mêmes éléments chimiques (isomorphisme). Il suffit qu'un réseau multiple se prolonge dans cet édifice tout entier, le motif correspondant pouvant adopter indifféremment les diverses orientations compatibles avec cette condition. Cette prolongation peut être rigoureuse (mériédrie réticulaire). Mais cela n'est pas nécessaire. Il suffit qu'elle existe avec une certaine approximation au voisinage de la surface séparative des plages homogènes dans lesquelles le motif garde la même orientation (pseudo mériédrie réticulaire). Comme cas particulier, la continuation du réseau simple, qu'elle soit exacte (mériédrie) ou seulement approchée (pseudo mériédrie) détermine *a fortiori* des macles suivant les mêmes lois.

2° Les macles, pas plus que les formes cristallines, les clivages et l'isomorphisme lui-même, ne nous enseignent rien sur les propriétés de la particule matérielle. Pour ces phénomènes, ou du moins tout ce qui, dans ces phénomènes, a pu jusqu'ici être exprimé en lois précises, n'a rapport qu'à la seule périodicité du milieu cristallisé. Les propriétés de l'élément cristallisé restent jusqu'ici complètement inaccessibles.

Séance du 21 octobre. — La stéréoscopie sans stéréoscope. Note de M. J. Violle.

Voici comment on arrive à produire des effets stéréoscopiques sans stéréoscope. Devant la plaque photographique, à l'intérieur de la chambre noire munie de deux objectifs, on dispose un gril présentant 100 barres au pouce, soit à peu près 4 barres par millimètre (les barres étant un peu plus larges que les vides), et on place ce gril à une distance telle que chaque bande étroite de la plaque, sur laquelle une barre projette son ombre relativement à la lumière venant de l'objectif de droite, reçoit au contraire librement les rayons de l'objectif de gauche et *vice versa*.

Il se forme donc sur la plaque deux systèmes de hâchures parallèles très serrées : huit hâchures au millimètre, correspondant alternativement, les unes à l'image fournie par l'objectif de droite, les autres à l'image fournie par l'objectif de gauche. Chaque système constitue une image nette, mais dont les traits sont, sur presque toute la surface, entrecroisés avec ceux de l'image sœur.

Pour voir séparément chacune des images et la voir à l'œil seulement auquel elle est destinée, il suffit de regarder la photographie à travers un gril semblable à celui qui a servi à l'obtenir, en se plaçant de façon que ce gril cache à l'un des yeux les hâchures d'un même ordre de pureté, mais les laisse voir à l'autre et *vice versa*. Un même cadre porte le positif sur verre et le gril monté au-dessus.

— Sur les modifications de la glycolyse dans les capillaires, causées par des modifications de la température locale. Note de MM. R. Lépine et Boulud.

Relativement au sang artériel le sang veineux de la partie chaude est presque toujours un peu moins sucré. La différence est en moyenne de 0,10 gr. $^0/_0$ de sang, entre le sang artériel et le sang veineux de la partie froide, la différence des matières sucrées est de 0,20 gr. $^0/_0$° de sang. Dans quelques cas la perte dans les capillaires est beaucoup plus considérable. En somme, c'est presque toujours le sang de la partie froide qui a le moins de sucre, et elle en renferme un peu plus dès qu'on la chauffe. Dans un cas d'ailleurs exceptionnel on a constaté que la perte *in vitro* était nulle. C'est précisément le cas où la perte dans les capillaires avait été maxima.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Le premier volume de la Correspondance d'Hermite et de Stieltjes publiée par les soins de MM. Baillaud et Bourget.

2° Le tome XIII des *Œuvres complètes* de Laplace.

3° Le tome XI (Neue Folge) des *Biologische Untersuchungen* du Prof. Gustaf Retzius.

— Sur les fonctions entières de genre fini. Note de M. Léau.

— Sur certaines équations aux dérivés partielles du second ordre. Note de M. L. Bernstein.

— Sur la période des antennes de différentes formes. Note de M. C. Teissot.

— Fonds marins de l'Atlantique nord, Bancs Hendersen et Chaucer. Note de M. Thoulet.

On a signalé en 1850 et 1851, dans l'Atlantique septentrional, à environ 150 milles au nord de l'île Fayal, des Açores, deux hauts fonds. Le premier, dit *banc Hendersen*, à 91 mètres de profondeur, le second, dit *banc Chaucer*, un peu au sud-est du banc Hendersen, par 88 mètres. En 1904, le prince de Monaco a cherché à retrouver ces hauts fonds, et a pratiqué des trous de sonde. L'examen des couches de terres rapportées par ces sondages rend fort douteuse l'existence des bancs Hendersen et Chaucer.

— Remarque sur une série récente de déterminations calorimétriques. Note de M. P. Lemoult.

L'auteur de cette note tient à démontrer que les déterminations calorimétriques, faites par MM. Fischer et Wiede sur 35 composés organiques, concordent avec celles calculées au moyen d'une formule qu'il a indiquée.

— Extraction du vanadium du vanadate de plomb naturel et fabrication de quelques alliages de ce métal. Note de M. M. Herrenschmidt.

Le procédé indiqué est employé à l'usine du Bas Coudray à Le Genest (Mayenne).

Le minerai traité est un vanadate de plomb provenant des mines de Santa Marta (Espagne) : il contient de 12-14 % d'acide vanadique, et environ 50 % de plomb.

Ce minerai est fondu dans un four à réverbère avec du carbonate de soude et du charbon. Il se forme du plomb métallique contenant l'argent du minerai et une scorie contenant des vanadate, aluminate, silicate de sodium, ainsi que de l'oxyde de fer. Pour rendre cette scorie soluble dans l'eau, qui ne la dissout que peu, on la fond dans un fourneau à réverbère, et une fois fondue, on y insuffle de l'air jusqu'à ce que tout le vanadium soit complètement peroxydé. La masse est alors coulée dans l'eau bouillante pour la grenailler, puis lavée ; après trois lavages, les résidus, qui se composent principalement d'alumine, de silice et d'oxyde de fer ne contiennent plus que 2 % d'acide vanadique ; comme par tonne de minerai traité il reste 280 kilogrammes de ce résidu on amène ensuite en solution 95 % de l'acide vanadique contenu dans le minerai. Ces résidus sont ultérieurement attaqués par l'acide sulfurique.

La solution de vanadate de sodium ne contient pas d'alumine et même si on y ajoute de l'aluminate de sodium dans la solution de vanadate, cette alumine se précipite.

Pour se débarrasser de la silice contenue dans le vanadate de soude impur, on opère comme il suit : on évapore à consistance de sirop une certaine quantité de ce vanadate et on y ajoute alors de l'acide sulfurique à 66°B ; il se forme du vanadate de sodium et du sulfate de sodium, mais tout le vanadium n'est pas précipité entièrement, il reste encore dans la liqueur environ 10 % de celui que contenait le vanadate. Le mélange est alors mis en contact avec la solution de vanadate de sodium impur et, après un brossage énergique, on passe au filtre-presse. La totalité de la silice venant du silicate de soude est ainsi précipitée, tandis que le vanadium reste dans la liqueur.

La solution de vanadate alcalin ainsi débarrassée de la silice ne contient plus d'autres impuretés. On la concentre et le vanadium est précipité par un excès d'acide sulfurique. On évapore à sec, pour chasser l'excès d'acide sulfurique et on lave. On produit ainsi l'acide vanadique à 92-95 %. Les 5 ou 8 % d'impuretés proviennent de l'eau de lavage qu'il faut employer en grande quantité.

Pour faire du *ferro-vanadium* par l'aluminothermie ou le four électrique, on prend la liqueur de vanadate de sodium épurée et on en précipite le vanadium par du sulfate de fer et du carbonate de sodium en proportions déterminées pour obtenir du ferro vanadium au titre de 33 % de vanadium.

Il est à remarquer que le vanadium du vanadate de sodium impur est complètement précipité par le sulfate de fer sans addition de carbonate de sodium ; ce n'est pas le cas pour le vanadate épuré qui exige l'addition de carbonate sodique pour que la précipitation soit complète. On a essayé de précipiter le vanadium par le sulfate de nickel, le sulfate de cuivre et le sulfate de cobalt pour former des vanadates de ces métaux ; dans tous les cas la précipitation n'est pas complète, mais elle le devient quand on ajoute du carbonate sodique à la liqueur.

Pour faire du *nickel vanadié* on emploie un mélange d'acide vanadique et d'oxyde de nickel en proportion telle que l'on obtienne un alliage à 25 % de vanadium. Ce procédé, décrit sous le nom de *méthode par entraînement*, convient très bien pour préparer un alliage d'un titre exactement déterminé. Le mélange d'acide vanadique et d'oxyde de nickel est aggloméré en cubes avec la quantité de réducteur nécessaire, puis on chauffe dans des creusets pleins de charbon. Voici, d'après Campredon, la composition de ce métal.

Nickel	65,88	Magnésium	1,85
Cobalt	2,32	Phosphore	0,01
Vanadium	18,80	Cuivre	0,05
Silicium	1,10	Arsenic	0,12
Fer	3,77	Soufre	0,57
Aluminium	0,15	Oxygène combiné à { Va, Ni, etc. }	3,55
Manganèse	traces	Carbone	2,07
Plomb, Zinc, Calcium	0,00		100,00

— Sur un nouvel anhydride de la dulcite. Note de M. P. Carré.

On chauffe 45 grammes de dulcite avec 25 grammes d'acide phosphorique PO^4H^3 pendant 80 heures à la température de 135° ; on opère dans le vide. Pour isoler l'anhydride on procède de la façon suivante. Les éthers phosphoriques formés sont saponifiés par l'eau à la température de 140°C., l'acide phosphorique est précipité par la baryte, la solution filtrée est évaporée à consistance de sirop. Le

résidu est distillé dans le vide ; après plusieurs rectifications, on obtient un liquide très épais, légèrement coloré en jaune qui bout à 198° sous 18 millimètres. L'analyse de ce composé conduit à la formule $C^6H^{10}O^4$.

Le dulcide est très hygroscopique, mais il ne régénère pas la dulcite au contact de l'eau même à 200° en tube scellé Il ne possède pas le pouvoir rotatoire. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et la pyridine. Sa phényluréthane est en paillettes blanches fusibles à 233°; le dérivé benzoylé est en fines aiguilles blanches fusibles à 138°. Le dulcide est éthérifié par l'acide phosphoreux beaucoup moins vite que le mannide. Ce corps contient deux groupements alcools secondaires et on peut le représenter par la formule $C^4H^6O^2(CHOH)$.

— Nouvelle méthode de préparation de dérivés organiques du phosphore. Note de M. V. Auger.

Toutes les tentatives faites pour introduire un ou plusieurs groupes méthyles dans la molécule phosphoreuse ou hypophosphoreuse par l'action de l'iodure de méthyle sur les phosphites ou hypophosphites en présence d'excès d'alcali ont échoué. On s'est alors adressé à une solution alcaline qui contient le phosphore dans un état encore inconnu, mais, à coup sûr, fort peu oxydé. C'est une solution rouge brun que Michaelis et Pitch obtiennent en dissolvant, à 0°, du phosphore blanc granulé dans la potasse alcoolique. Il était à penser que cette solution devait contenir des sels de sodium dans lesquels le métal est fixé sur le phosphore, et que les iodures alcoylés agiraient en substituant le groupe alcoylé au métal. C'est en effet ce qui a lieu. On obtient, suivant les cas, la formation d'eau phosphine RPH^2 d'un sous-oxyde de phosphine $(R.P)''O$. et des dérivés phosphoriques qui restent en solution.

En l'absence de toute théorie exacte de la réaction, théorie qui ne pourra être faite que lorsqu'on connaîtra l'état du phosphore dans la solution alcaline, les quantités de produit employées ont été prises en supposant la formation de phosphite et de phosphine suivant :

$$4P + 6\,NaOH + 2\,IR = 2\,PO^3Na^2H + 2\,NaI + 2\,RPH^2.$$

On a préparé ainsi des dérivés méthyliques et isoamyliques.

Il est à remarquer que les bromures et les chlorures alcoylés réagissent comme les iodures sur ces solutions alcalines et qu'il a même été possible d'obtenir des dérivés organiques du phosphore en employant d'autres dérivés halogénés, tels que le monochloroacétate de sodium. Il semble donc que cette réaction soit susceptible d'une assez vaste généralisation ; elle fournit avec facilité des produits qu'on n'obtenait jusqu'ici que difficilement par la délicate et pénible méthode d'Hofmann.

— De l'influence des produits de dédoublement des matières albuminoïdes sur la saponification des huiles par le cytoplasma. Note de MM. Ed. Urbain, L. Perruchon et J. Lancon.

L'action activante des produits de dédoublement des albuminoïdes, tels que la leucine et l'asparagine sur la lipascidine, agent lipolytique du cytoplasma, est considérable, elle confirme encore l'importance des dédoublements protéolytiques pendant la germination, et l'intérêt qui s'y rattache apparait encore plus grand, si l'on songe que ces produits de la désorganisation de la molécule albuminoïde disparaissent dans les stades suivants de la végétation.

— Sur la tyrosinase de la mouche dorée. Note de M. C. Gessard.

Chez la mouche dorée (*Lucilia Cæsar L.*), à deux phases de la vie (nymphe et insecte complet) la coloration des téguments est due à la réaction de la tyrosinase. Ces faits peuvent servir d'appui à l'hypothèse qui attribue à la tyrosinase la production du pigment cutané chez l'homme et chez les animaux.

— Sur une coccidie nouvelle, parasite d'un Cirratulien. Note de M. Louis Brasil.

— Oscillations des animaux littoraux synchrones de la marée. Note de M. Georges Bohn.

— Sur la fenêtre de la Basse Engadine. Note de M. Pierre Termier.

— Sur la toxicité du chlorhydrate d'amyléine (α-β). Note de M. L. Launoy.

Les faits consignés dans cette note démontrent que : 1° au point de vue de leur réceptivité au chlorhydrate d'amyléine (α-β), les animaux de laboratoire se classent par ordre de réceptivité décroissante de la façon suivante : chien, lapin, souris, cobaye, poulet et pigeon ; 2° *in vitro* le chlorhydrate d'amyléine possède un pouvoir globulicide pour les globules de lapin, chez le même animal l'action hémolytique ne s'exerce pas *in vitro*.

M. L. Basset adresse des documents imprimés relatifs à la Navigation aérienne.

Séance du 31 octobre. — Présentation du tome XI des *Annales de l'Observatoire de Bordeaux*. Note de M. Lœwy.

— Les trypanosomiases dans l'Ouest africain français. Note de M. A. Laveran.

Sénégal. — La maladie du sommeil est endémique dans plusieurs régions du Sénégal, notamment à Casamance et à un moindre degré, dans le Sine-Saloum. Cette affection semble due au *glossina palpalis*, mouche tsetsé à laquelle Bruce a attribué la trypanosomiase humaine.

Guinée Française. — Il existe une Trypanosomiase des Equidés, mais s'agit-il du Mayana ou d'une autre Trypanosomiase. La maladie du sommeil est endémique dans la plus grande partie de la Haute Guinée. Parmi les mouches susceptibles de produire ces maladies, on a remarqué un certain nombre de *glossina* et de *tabanus*.

Cote d'Ivoire et grand Bassam. — La trypanosomiase humaine s'y rencontre à l'état sporadique. Les épizooties dues à des trypanosomes n'ont pas encore été étudiées dans cette région. Les mouches piquantes recueillies appartiennent aux genres *glossina et tabanus*.

Soudan. — La trypanosomiase humaine a plusieurs foyers d'endémicité au Soudan, sur les rives du Bani, gros affluent de la rive droite du Niger, sur les rives de la Volta noire et au Yatenga ; à Tombouctou la maladie n'y règne qu'à l'état sporadique. Les épizooties dues à des Trypanosomiases sont très fréquentes et très graves dans cette vaste région. Il existerait cinq espèces de trypanoso-

miases dans le Soudan français : la *mbori* des dromadaires de Tombouctou, la *soumaya ou souma*, observée à Ségou sur des bœufs à bosse (zébus) provenant de Macina, centre d'élevage, le *nagana* vrai qui règnerait sur les rives du Bani et le *baléri* dans la Haute-Volta. La spécificité de ces trypanosomiases, à part le Nagana, est loin d'être établie.

La mbori et la soumaya seraient propagées par des *Tabanus*. Dans un lot de mouches provenant du Bani, il y avait des *Glossina* et des *Tabanus*.

Chari Lac Tchad. Là encore sévit une Trypanosomiase qui semble due au *Trypan. Brucei*. Les mouches tsetsé qui propagent cette affection paraissent appartenir au genre *Glossina*.

Congo. Il est avéré que la maladie du sommeil y est endémique, en particulier dans la région des cataractes. On observe dans l'état indépendant du Congo des épizooties dues au Nagana ou à une Trypanosomiase très voisine qui doivent exister également au Congo français. Dans la région des cataractes et à Katenga les *glossina* abondent. . . . . .

— Un cas d'assez longue phosphorescence émise par l'aubier d'un gros merisier. Note de M. Clos.

— M. le Professeur Lortet invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du monument de M. Ollier, correspondant de l'Académie, qui aura lieu le 13 novembre à Lyon en présence de M. le Ministre de l'Instruction publique. L'Académie délègue M. le Professeur Guyon pour prendre la parole en son nom à cette cérémonie.

— La rotation de Vénus. Note de M. Lowell.

— La rotation de Mars. Note de M. Lowell.

— Sur un nouveau micromètre. Historique de la question. Note de M. G. Millochau.

— Sur un dispositif de sécurité pour canalisations électriques de haute tension. Note de M. L. Neu.

— Sur le poids atomique de l'aluminium. Note de M. Kohn Abrest.

La détermination du poids atomique de l'aluminium a été faite en pesant le poids de l'eau formée par l'action, sur de l'oxyde de cuivre chauffé, de l'hydrogène qui se dégage quand on traite de l'aluminium bien pur par de l'acide chlorhydrique. Par cette méthode on déduit le poids atomique 27,09.

— Action des dérivés halogénés des métalloïdes tri et pentavalents sur les composés alcoylés halogénés. Note de M. V. Auger.

En faisant réagir l'iodure de phosphore à une température de 180 à 210° C. sur les iodures, bromures et chlorures alcoylés en employant une molécule de P^2I^4 pour 3 molécules de RI. on obtient surtout le sel dialcoylphosphorique. En diminuant la proportion du composé alcoylé halogéné, on obtient davantage de composé monoalcoylé phosphoré, mais sans faire disparaître complètement les combinaisons di et trialcoylées. On peut inversement faire réagir les tribromure et chlorure de phosphore sur un iodure alcoylé.

Le chlorure d'arsenic n'a donné lieu dans aucun cas à la formation de dérivé arsinique. Le chlorure d'antimoine réagit déjà vers 150-160°, on obtient du chlorure alcoylé (chlorure d'éthyle et une faible quantité d'un dérivé éthylstibinique).

Le chlorure de bismuth ne donne lieu qu'à un échange des éléments halogénés.

— Tétrahydrure et le décahydrure de naphtaline. Note de M. Henri Leroux.

En hydrogénant la naphtaline par la méthode de MM. Sabatier et Senderens à une température de 190°C. on obtient du tétrahydrure de naphtaline. C'est un liquide bouillant à 206° (corr.). Sa densité à 0° est égale à 0,984 et à 0,966 à 20° son indice de réfraction pour la raie D est égal à 1,5401 à + 20°,C. Oxydé par le permanganate de potassium en solution sulfurique, il donne l'acide hydrocinnamique-orthocarbonique. C'est donc le tétrahydrure de naphtaline β. Sous l'influence du chlore il donne un dérivé monochloré qui bout vers 121-124° sous 15 millimètres et à 230° à la pression ordinaire en perdant HCl. L'action du brome sur le tétrahydrure de naphtaline en solution acétique donne : 1° un liquide distillant à 145-147° sous 21 millimètres et à 250 sous la pression ordinaire en se décomposant ; c'est le tétrahydrure monobromé ; 2° des cristaux qui constituent la monobromhydrine d'un glycol tétrahydronaphtylénique qui cristallise en superbes prismes fondant à 112° (corr.).

Le décahydrure de naphtaline s'obtient en opérant avec la méthode de MM. Sabatier et Senderens à une température de 175°. Ce corps est constitué par un liquide incolore de densité 0,893 à 0° et 0,877 à 20°. Il distille à 287°-188 (corr.). Son indice de réfraction pour la raie D est égal à 1,4675 à 20°. Il donne avec le chlore un dérivé monochloré qui distille à 112°-115° sous 18 millimètres et un dérivé déchloré qui distille à 145°-148° sous la même pression.

— Action des chlorures de phosphore sur les combinaisons organomagnésiennes de la série aromatique. Note de M. Sauvage.

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur les composés organomagnésiens de la série aromatique semble conduire à des composés de formule.

$$R^3 \equiv P = O \qquad \text{et} \qquad R^2 = P \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl. \end{matrix}$$

Ce dernier après destruction par l'eau donne les composés.

$$R^2 = \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH. \end{matrix}$$

Par l'action du trichlorure de phosphore sur le bromure de phénylmagnésium, on a obtenu un corps constitué par de gros cristaux blancs fusibles à 79°C. qui doit être considéré comme de la triphénylphosphine et sa teneur en phosphore est de 11,6 pour un poids moléculaire de 248, la triphénylphosphine contient théoriquement 11,83 de phosphore et a un poids moléculaire égal à 263.

— Les tétraoxycyclohexanerosanilines. Note de M. Schmidlin.

L'auteur fait remarquer que MM. Lambrecht et Weil viennent de décrire un oxalate incolore du vert malachite ayant pour formule $C^{23}H^{26}Az^2$, $2\,C^2H^2O^4$, $3\,H^2O$. Ce sel incolore perd, chauffé à 70°, 4 molécules d'eau et se transforme en oxalate coloré du vert malachite $C^{23}H^{24}Az^2$, $2\,C^2H^2O^4$. Ce fait confirme la constitution quinonique et démontre directement que le noyau benzénique du carbinol passe d'abord par le noyau de l'hexahydrobenzine avant de former le noyau quinonique.

— Densité du protoxyde d'azote et poids atomique de l'azote. Note de MM. Philippe A. Guye et Alexandre Pinza.

Voici les résultats auxquels sont arrivés les auteurs.

	Pour le poids atomique de l'azote
Densité limite de l'azote	14,004
Analyse par pesée de Az^2O	14,007
Analyse en volume de Az^2O	14,019
Rapport des densités $Az^2O : CO^2$	14,013
Moyenne	14,011

Donc le poids atomique de l'azote donné par la table internationale pour 1904 (Az = 14,04) est inexact et il doit être au moins abaissé à 14,02 si ce n'est 14,01.

— Sur l'oxydation des alcools méthylique et éthylique à la température d'ébullition de ces alcools. Note de MM. René Duchemin et Jacques Dourlen.

Il résulte de cette note que certains alcools vendus comme étant neutres et qui ne réagissaient pas sur le tournesol renferment des quantités d'acide décelables avant ou après addition d'eau. En outre, à la température d'ébullition les alcools éthylique et méthylique sont susceptibles de donner des quantités d'acide qui croissent avec la durée de la distillation.

— Sur les pharyngiens inférieurs chez les bisons du genre *Orestias*. Note de M. Jacques Pellegrin.

D'après cette note on peut conclure que l'adaptation à un régime alimentaire divers paraît avoir causé les différences de structure de l'appareil pharyngien chez les poissons du genre *Orestias*.

— Contribution à l'étude de la résorption du vitellus pendant le développement embryonnaire. Note de M. H. Dubuisson.

— Sur la coïncidence entre les géosynclinaux et les grands cercles de sismicité maxima. Note de M. Montessus de Ballore.

— Sur la continuité des phénomènes tectoniques entre l'ortler et les Hohe Tauern. Note de M. Pierre Termier.

— Sur le gouffre du Trou de Souci (Côte-d'Or). Note de M. E. A. Martel.

Le Trou de Souci est un légendaire abîme de la Côte-d'Or, à Francheville, au nord de Dijon. Depuis l'année 1520, on lui prêtait 833 pieds, soit 270 mètres de profondeur. Cet abîme n'a en réalité que 57 mètres de profondeur, mais il tombe droit sur une rivière souterraine qui traverse le tas de débris formé sous l'orifice. Un tel abîme peut être considéré comme une ancienne perte de berge après l'ouverture de laquelle le courant a continué à approfondir son lit, jusqu'à ce qu'il ait définitivement disparu.

NÉCROLOGIE

Duvillier et Lobry de Bruyn

Duvillier

Edouard Duvillier, qui vient de s'éteindre à Marseille, était né à Cambrai, le 2 mai 1851. Une étude sur les dérivés des acides α-oxybutyrique et isooxyvalérique lui servit de sujet de thèse ; c'est à Lille, en 1879, qu'il obtint le grade de docteur ès-sciences. Il publia tout d'abord des mémoires sur l'acide chromique, le dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb, l'action de l'acide nitrique sur les arséniates et phosphates de baryte et de plomb. Plus tard avec M. Buisine, il étudia une séparation des ammoniaques composées, il publia ensuite deux mémoires sur l'acide α-éthylamido-propionique et sos dérivés, puis sur la formation des méthylamines, les créatinines, la formation de l'acide diméthylacylique.

Duvillier fût un des premiers collaborateurs du *Moniteur Scientifique.*

Lobry de Bruyn

Lobry de Bruyn, professeur à l'Université d'Amsterdam, débuta dans la science, en 1883, par une thèse restée classique, sur l'action du cyanure de potassium sur les trois dinitrobenzènes en solution alcoolique. Il poursuivit ses recherches sur les corps aromatiques nitrés, prépara à l'état de pureté l'hydroxylamine, puis l'hydrazine. Il perfectionna en même temps une série de méthodes analytiques et s'occupa des explosifs, des caoutchoucs et de l'inflammation du pétrole. Plus tard il orienta ses études du côté de la chimie physique et de la chimie générale.

Les belles conquêtes dont la science lui est redevable lui assigneront une place honorable parmi les pionniers de la chimie. Lobry de Bruyn n'avait que 47 ans.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1904) du tome XVIII (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

JUILLET 1904. — 751e Livraison

Radioactivité et matière; par M. Clément Winkler, p. 481.

Sur la présence de la lécithine dans les vins; par M. A. Rosensthiel, p. 485.

Sur la composition de quelques bains pour la galvanostégie; par M. R. Namias, p. 487.

Chimie analytique appliquée.

L'emploi de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires des forges; par M. R. Fried, p. 489.

Sur le titrage de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine; par M. J. Müller, p. 493.

Sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine; par M. F. Raschig, p. 495.

Action du permanganate de potassium sur l'indigo par rapport à la détermination des nitrates par la méthode au carmin d'indigo; par W. R. Lang et W. M. Wilkie, p. 499.

De l'emploi du tétroxalate de potassium dans les titrages; p. 500.

Recherche qualitative des bromures, des iodures et des bicarbonates par un procédé simple; par F. Mollwo Perkin, p. 501.

Corps gras.

Les huiles d'olive et leurs substituts; par MM. L. M. Tolman et L. S. Munson, p. 503.

Une modification du procédé Babcock-Blasdale pour l'essai des huiles d'olive; par M. Herbert Abraham, p. 506.

La viscosité de la solution de savon comme facteur dans les analyses d'huile; par M. H. C. Sherman et H. Abraham, p. 508.

L'origine et la nature de l'acide libre qui se forme dans la réaction de Hübl avec les composés non saturés; par M. Harry Ingle, p. 510.

Contribution à l'étude du dédoublement fermentatif des graisses, des huiles et des éthers; par MM. Karl Braun et Emil Behrendt, p. 514.

Huile de pieds de bœuf; par MM. J.-H. Coste et E.-T. Shelbourn, p. 522.

Indices d'iode de l'huile de coton, de l'huile d'arachides et de quelques autres huiles et graisses; par J. J. A. Wifs, p. 526.

Influence de la présence de différentes matières albuminoïdes sur les corps gras; par MM. F. Pastrovitch et F. Ulser, p. 529.

Varia.

Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses diverses formes commerciales; par MM. Achille Müntz et Henri Coudon, p. 530.

Académie des Sciences.

Séance du 2 mai, p. 542. — *Séance du 9 mai*, p. 544. — *Séance du 16 mai*, p. 546. — *Séance du 24 mai*, p. 548. — *Séance du 30 mai*, p. 550.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 6 avril 1904, p. 553. — *Séance du 1er mai 1904*, p. 555.

Société industrielle de Rouen.

Séance du 11 mars 1904, p. 556.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Produits organiques à usage médical et divers, p. 89. — Production de bromométhylates et de brométhylates d'alcaloïdes des groupes de la tropéine et de la scopoléine, par Merck, p. 89. — Production d'acides cc-dialcoylbarbituriques, par Merck, p. 89. — Production de dérivés argentiques solubles de la gélatose, par F. M. L., p. 89 — Production de dérivés argentiques de la gélatose, par F. M. L., p. 89. — Production de 8-mono, di ou trichlorméthylxanthine, par Bœhringer et fils, p. 89. — Production de caféine tétrachlorée, par Bœhringer et fils, p. 89. — Production de corps riches en soufre au moyen de matières albuminoïdes natives ou dénaturées, par Kalle et Cie, p. 89. — Production d'acides monoalcoylbarbituriques, par Merck, p. 89. — Production d'acides cc-dialcoylbarbituriques, par Merck, p. 90. — Production d'huiles essentielles faciles à émulsionner et solubles dans l'eau, par Gesellschaft zur Verwerthung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, p. 90 — Procédé pour rendre inodores les huiles de goudron et les huiles minérales, par Rütgers Werke, Actiengesellschaft, p. 90, — Procédé pour obtenir à l'état solide les substances bactéricides obtenues en solution au moyen de liquides provenant de cultures de bactéries, par Emmerlich, p. 90. — Production d'un sérum thérapeutique, par Kalle et Cie, p. 90. — Procédé pour transformer en composés cristallins et solubles dans l'eau les éthers amidocarbonés aromatiques, par F. M. L., p. 90. — Production d'oxydiaryles sulfurés, par F. M. L., p. 90. — Production de composés d'éthers amidocarboniques aromatiques et d'acides phénylsufoniques, par Rötsert, p. 90.

Photographie, p. 90. — Procédé de reproduction photographique, par Ortmann, p. 90. — Plaques iso-

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

chromatiques, par Smith, p. 90. — Obtention d'une image photographique, par Frauenfelder, p. 91. — Pellicule photographique, par Beckwith, p. 91. — Traitement des épreuves photographiques, par Baker, p. 91.

Ciments. — Matériaux de construction, p. 91. — Production de plaques de plâtre poreuses, par Schäffer, Frank et Marckwald, p. 91. — Production de corps poreux en ciment, par Ochs, p. 91. — Production d'un ciment résistant à l'action de l'eau de mer au moyen de chaux, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, etc., par Krupp Grusonwerk, p. 91. — Production de pierres artificielles au moyen de béton de ciment et de fer pulvérisé, par Deutsche Kunstwerke Bauer et Cie, p. 91. — Procédé pour éliminer le carbonate de soude de la masse d'amiante traitée par le silicate de soude et le bicarbonate de soude ou l'acide carbonique, par The British Uralite C°, p. 91. — Production d'un mortier au moyen de chaux éteinte et d'argile calcinée en poudre, par Seifert, p. 91. — Production de pierres artificielles au moyen de schistes, par Boivie, p. 91. — Production d'une masse au moyen de goudron et de matériaux de remplissage, par Rubitschung, p. 91. — Production de corps solides au moyen de goudron et de matériaux de remplissage, par Rubitschung, p. 91. — Production d'un asphalte résistant aux intempéries, par Kettert et Kollner, p. 91. — Production d'objets réfractaires par fusion d'oxydes ou de mélanges d'oxydes peu fusibles, par Ruhstrat, p. 92. — Production de blocs faciles à scinder au moyen d'une masse à pierre artificielle, par Schwarz, p. 92. — Production de pierres calcaires, etc., armées, par Seigle, p. 92. — Production de ciment, par Geissler, p. 92. — Procédé pour conserver le béton de ciment préparé, par Magens, p. 92. — Production de pierres artificielles au moyen de verre liquide et de matériaux de remplissage, par Krüger et Denkelmann, p. 92. — Production de plaques en asphalte, ciment et plâtre munies d'une couche d'asphalte qui permet de les séparer les unes des autres, par Roehming, p. 92. — Production de plaques poreuses en plâtre pour filtres, par Schäffer Frank et Marckwald, p. 92. — Production de ciment, par Passov, p. 92. — Production de ciment de Portland blanc, par Martin, p. 92.

Résines. — Caoutchouc. — Celluloïde. — Vernis, p. 92. — Production de celluloïde, par Goldsmith et British Xylonite Company, p. 92. — Vulcanisation à froid des objets en caoutchouc, par Voegel, p. 92. — Production de celluloïde, par Franquet, p. 92. — Production d'un succédané de la poix, etc., par Trainer, p. 92. — Production d'un succédané de l'huile de lin cuite, par Kertkorn, p. 93. — Production d'une masse plastique et imperméable qui se prête à l'imperméabilisation des tissus, par Hansel frères, p. 93. — Production d'une feuille de caoutchouc sans couture, par Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken, p. 93. — Production d'un fixatif, par Micheli et Cie, p. 93. — Mastic séchant rapidement et remplaçant la couche de peinture de fond, par Senft, p. 93. — Procédé pour décolorer les résines, par Arledter, p. 93. — Production d'un enduit protecteur contenant du soufre et composé d'huile siccative et de résine, par Spatz et Cie, Chemische Fabrik, p. 93. — Production de masses ayant les propriétés du celluloïde, par Zühl et Eisemann, p. 93. — Production de masses ayant la consistance de la corne, par Lederer, p. 93. — Procédé et appareil pour la vulcanisation d'objets en caoutchouc, par Wittenberg, Erwin Bruck et Erwin Koch, p. 93. — Régénération du vieux caoutchouc et traitement du caoutchouc vulcanisé détérioré et de la gutta-percha, par Chautard et Kessler, p. 93. — Dévulcanisation du caoutchouc, par Duwez, p. 93. — Production d'un vernis, par Flather, p. 94. — Production de vernis de couleur, par F. M. L., p. 94. — Durcissement de la colophane ou d'autres résines tendres, par Elektricitäts-Actiengesellschaft, p. 94. — Récupération du caoutchouc pur des objets en caoutchouc vulcanisé, par Landin, p. 94. — Production d'une matière imperméable au moyen de laine, par Kingscote, p. 94. — Composition pour enlever la peinture et le vernis, par Beck, p. 94. — Obtention d'un pigment blanc, par Armbruster, p. 94. — Obtention d'huile-vernis, par Traine, p. 94. — Obtention de vernis, par Scheele, p. 94. — Substance ressemblant au caoutchouc, par Dupont-Franklin, p. 94. — Mélange pour enlever le vernis, par Stack, p. 94.

Electrochimie. — Production d'électricité au moyen de piles à gaz, par Rasch, p. 94. — Procédé pour augmenter la conductibilité de la masse active des électrodes composées, soit de la masse dépolarisante des éléments primaires, par Grätzel, p. 94. — Production d'une masse active pour électrodes de plomb, par The Albion Battery Company, p. 95. — Fabrication électrolytique des chlorates, par The National Electrolytic Company, p. 95. — Procédé et appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins, par Cuénod et Fournier, p. 95. — Traitement préalable des objets métalliques pour la reproduction galvanoplastique dans des électrolytes chauds, par Langebein et Cie, p. 95. — Cellule électrolytique avec électrode en aluminium, par Grisson et Cie, p. 95. — Production d'une masse isolatrice, par Kararesdine, p. 95. — Production de masses isolatrices pour usage électrochimique, par Siemens et Halske, p. 95. — Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les objets conducteurs ou pour transporter les métaux au moyen de l'arc électrique, par Fabrique Hugo Bremer, p. 95. — Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les tissus non métalliques par voie galvanique, par Daly, p. 95. — Procédé pour l'électrolyse de solution de sels alcalins avec emploi de mercure comme cathode, par Gurwitch, p. 95. — Production électrolytique de permanganates de métaux alcalino-terreux et de métaux lourds, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 95. — Production d'enduits métalliques radioactifs, par Fabrik chemischer Präparate de Richard Stahmer, p. 96. — Production de sodium métallique, par Ewan, p. 96. — Production du zinc, du carbure de calcium et du sulfure de carbone, par Brown et Oesterle, p. 96. — Procédés et appareil électrolytiques, par Hannon, p. 96. — Substance isolante, par Pratt, p. 96. — Substance isolante, par Jung et Kittel, p. 96. — Procédé pour déposer une couche métallique sur des pièces métalliques, par Darlay, p. 96. — Obtention d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux, par Harrison Brothers et C°, p. 96. — Production de conducteurs électriques, par Löwenthal, p. 96.

Métallurgie. — Electrométallurgie, p. 96. — Production de fer au four électrique, par Harmet, p. 96 — Production de ferro-silicium avec obtention concomitante d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, par Gin, p. 96. — Production directe de fer ou d'acier au four électrique au moyen de minerais ferrugineux, par Harmet, p. 96. — Bronze manganèse-aluminium, par Isabellen Hütte, p. 96. — Production d'alliages de manganèse susceptibles d'être magnétisés, par Isabellen Hütte, p. 97. — Obtention électrolytique de métaux, notamment de cuivre et de zinc, au moyen d'anodes insolubles, par Lasczynski, p. 97. — Production électrolytique de calcium métallique, par Borchers et Stocken, p. 97. — Production d'alliages cal-

cium-aluminium avec teneur élevée en calcium, par Poulenc frères et Meslans, p 97. — Procédé pour tremper superficiellement le fer, par Knigge et van Holt, p. 97. — Extraction électrolytique des métaux de leurs minerais avec emploi de diaphragmes qui se laissent traverser facilement et de sels d'ammonium comme électrolyte, par Frasch, p. 97. — Production de sulfate de cuivre au moyen de minerais sulfurés, par Gin et Société anonyme « La métallurgie nouvelle », p. 97. — Procédé pour recueillir au moyen d'un liquide les poussières qui se dégagent des hauts-fourneaux lors de la fusion des minerais sulfurés contenant du zinc, par The Cadmium and Zinc Ores Products Syndicate, p. 97. — Alliage pour introduire du phosphore, du manganèse et du carbone dans la fonte en vue de la production d'acier au phosphore, par Stevenson et Marquard, p. 97. — Alliages d'aluminium, par J. H. Warrington, H. Warrington and son, p. 97. — Fusion du nickel, par Haas, p. 98. — Séparation de l'arsenic et de l'antimoine dans le cuivre, par Stone, p. 98. — Récupération de l'étain et du zinc des débris métalliques, par Wirtz, p. 98. — Production de phosphore, par Parker, p. 98. — Production de sélénium, par Edlund, p. 98. — Composition magnétique, par Hadfield, p. 98. — Extraction des métaux de leurs minerais, par Hack, p. 98. — Extraction des métaux précieux, par Grier, p. 98. — Procédé pour priver d'arsenic les fumées qui en contiennent, par Baggaley, p. 98. — Traitement des mattes cuivreuses, par Baggaley, p. 98. — Raffinage du cuivre, par Baggaley, p. 98. — Carburation de l'acier, par Burton, p. 98. — Extraction des métaux précieux, par Danckwardt, p. 98. — Procédé de récupération de zinc et autres métaux de leurs minerais sulfurés, par Danckwardt, p. 99. — Traitement des minerais de cuivre, par Acken, p. 99. — Traitement des minerais sulfurés, par Sulphide Smelting Furnace C°, p. 99. — Soudure pour l'aluminium, par Ellis et Flanigan, p. 99. — Métallurgie de l'acier, par Fallot, p. 99. — Poudre chloratée, par Spore, p. 99. — Pyroxyline gélatinisée, par Schüpphaus, p. 99. — Dérivé nitré, par Edeleanu et Filiti, p. 99. — Poudre sans fumée, par Maxim, p. 99. — Procédé de défécation des jus sucrés, par Hignette, p. 99. — Procédé et appareil pour le traitement des jus sucrés, par Besson, p. 99. — Appareil pour la carbonatation continue des jus sucrés, par Naudet, p. 99. — Procédé de fabrication du sucre, par Miller, p. 99. — Appareil pour la fabrication du sucre, par Miller, p. 99. — Obtention du glucose, par Roth, p. 99. — Procédé de fabrication du sucre, par Schweitzer, p. 99.

Corps gras. — Savons. — Huiles minérales, p. 100. — Procédé pour récupérer les dissolvants employés pour dégraisser la laine, par Maertens, p. 100. — Purification de corps gras, en particulier d'huile de noix de coco, par Fresenius, p. 100. — Purification de l'huile de ricin, par Mafert, p. 100. — Procédé pour éliminer les portions huileuses des corps gras et des cires, par Breda, p. 100. — Dédoublement des éthers gras en acides gras et alcools, par Vereinigte Chemische Actiengesellschaft, p. 100. — Production d'un savon gélatineux, par Klumpp, p. 100. — Obtention de corps gras et d'engrais au moyen de matières fécales, par Heimann, p. 100. — Production d'un lubrifiant pour cylindres à vapeur, par Fabrique Emile Fincke, p. 100. — Procédé pour extraire les paraffines des huiles minérales ou des hydrocarbures analogues, par Singer, p. 100. — Procédé pour extraire les paraffines des huiles minérales ou des hydrocarbures analogues, par Singer, p. 100. — Production d'un lubrifiant, par Domus, p. 100. — Traitement des huiles, graisses, etc., par Weygang, p. 100. — Production de savons et de corps gras, par Reale, p. 101. — Obtention d'un produit inodore et ressemblant à du suif au moyen de graisse de poisson ou de baleine, par Sandberg, p. 101. — Régénération de l'acide sulfurique provenant de la purification du pétrole, par Friedland et Luborski, p. 101. — Obtention de corps gras, par Liebreich, p. 101. — Traitement des corps gras et obtention de glycérine, par Liebreich, p. 101. — Obtention d'une substance grasse, par Liebreich, p. 101. — Traitement des huiles, par Amend, p. 101. — Lubrifiant, par Smith, p. 101.

Combustible. — Gaz. — Eclairage, p. 101. — Production de corps à incandescence, par Einwaechter, p. 101. — Production d'un combustible solide au moyen de pétrole, d'acide sulfurique et de chaux, par Berntrop van Ledden Hulsebosch, p. 101. — Corps lumineux pour lumière électrique à incandescence, par Sander, p. 101. — Production d'un gaz d'éclairage et de chauffage, par Riepe, p. 102. — Production continue de gaz d'eau, par Clauss, p. 102. — Production d'un gaz permanent au moyen d'air et d'hydrocarbures gazéifiés par une flamme nue, par Fenton Colborn, p. 102. — Production de gaz d'éclairage et de chauffage, par Pampe, p. 102. — Production de gaz d'eau au moyen d'un régénérateur intercalé entre deux générateurs, par Watergas Maatschappij-System, p. 102. — Procédé pour éliminer l'hydrogène sulfuré contenu dans les gaz, avec obtention concomitante de soufre, par Burschall, p. 102. — Production de briquettes résistant à l'humidité, par Trainer, p. 102. — Procédé pour le briquettage de débris de combustibles au moyen de ciment, par Jousbascheff, p. 102. — Procédé pour la carburation d'un gaz, par Frankfurter Gasglüklichtfabrik Michel frères, p. 102. — Production de gaz de chauffage et d'éclairage, par Riepe, p. 102. — Production d'esprit de vin solide, par Drapier et Dubois, p. 102. — Solidification du naphte, par Fallnicht, p. 102. — Perfectionnement dans la fabrication d'allumettes, par Ranesden et Hirst, p. 103. — Masse inflammable pour allumettes, par Muir et Belle, p. 103. — Allumettes sans tête, par Christensen, p. 103. — Dénaturation de l'alcool, par Pick, p. 103. — Production de briquettes de charbon, par H. et Z. Korning et The Briquette Coal Company, p. 103. — Préparation de gaz riche en méthane, par Elworthy, p 103. — Désulfuration du pétrole, par Burwell et Shermann, p. 103. — Raffinage des huiles minérales, par Alcohol Syndicate, p. 103. — Appareil pour la production de gaz et d'ammoniaque, par Mond, p. 103. — Procédé pour désulfurer les huiles de pétrole, par Colin, p. 102. — Procédé et appareil pour la production de gaz, par Lummis, p. 103. — Traitement du carbure de calcium, par Union Carbide C°, p. 103. — Purification du gaz, par Guldlin, p. 103. — Appareil pour la distillation fractionnée et continue des huiles de pétrole, par Perkins, p 103. — Purification du graphite, par Glagner, p. 103. — Procédé et appareil pour la purification du pétrole, par Berg, p. 104. — Désinfectant à base d'acétylène, par Choulet, p. 104.

Teinture. — Apprêts — Fibres textiles, p. 104. — Procédé de teinture au moyen de matières colorantes, dérivées de l'anthracène et obtenues suivant le br. 139633, par B. A. S. F, p. 104. — Procédé pour augmenter la résistance des fibres de cellulose, par Thiele, p. 104. — Procédé pour apprêter le coton au moyen d'alcali, par Bemberg, Baumwoll Industrie Gesellschaft, p. 104. — Procédé pour rendre imperméable les étoffes tout en leur laissant la propriété

de laisser passer l'air et la sueur, par Bolom, p. 104. — Procédé pour rehausser les nuances de teinture et d'impression sur fibres textiles, par de Grabowski, p. 104.

Brevets divers, p. 104. — Composition pour isoler et imperméabiliser, par la Société anonyme le Carbone, p. 104. — Colle, par Caséïn C° of America, p. 104. — Désinfectant pour l'usage interne, par Splengler, p. 104. — Procédé de traitements des peaux, par Burton, p. 104.

AOUT 1904. — 752e Livraison.

Sur la concentration de l'acide sulfurique; par M. L. Kessler, p. 557.

Sur l'amylase; par le Dr Jean Effront, p. 561.

De l'influence de la quantité de diastase et de la température sur l'action de l'asparagine, p. 561.

De l'influence de la réaction du milieu sur le pouvoir saccharifiant du malt, p. 562.

De l'action des acides amidés et des amides sur l'amylase, p. 563.

Conclusions, p. 565.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture; par M. Frédéric Reverdin, p. 566.

Quelques observations sur l'analyse des glycérines; par M. Tanrel, p. 574.

Dosage de la glycérine, p. 574.

Appréciation des sulfures, p. 576.

Recherche de l'arsenic, p. 577.

Résines.

Sur la colophane d'Amérique; par MM. A. Tschirch et B. Studer, p. 578.

Sur la constitution de l'acide abiétique; par MM. A. Tschirch et B. Studer, p. 590.

Etude de la colophane; par M. le Dr W. Fahrion, p. 599.

Métallurgie.

La grosse métallurgie à l'Exposition de 1900; par M. Arthur Lodin (*Suite et fin*), p. 602.

La métallurgie à l'Exposition de Dusseldorf en 1902; par M. Th. Beckert, p. 615.

Académie des sciences.

Séance du 6 juin, p. 624. — *Séance du 13 juin*, p. 627. — *Séance du 20 juin*, p. 630. — *Séance du 27 juin*, p. 633.

Société industrielle de Rouen.

Séance du 15 avril 1904, p. 635.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets français.*

Production d'acides amidoalphylazimidonaphtolsulfoniques et de matières colorantes qui en résultent, par Société pour l'industrie chimique, p. 105. — Fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent, par C. P. C. A., p. 105. — Production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par F. F. B., p. 106. — Nouvelle matière colorante bleue soufrée, par C. P. C. A., p. 106.— Matières colorantes soufrées, par C. P. C. A., p. 107. — Nouveaux acides nitroanthraquinonesulfoniques, par F. F. B., p. 107. — Fabrication de laques rouge bleu et solides à l'eau, par C. P. C. A., p. 107. — Matière colorante orange rouge, par C. P C A , p. 107. — Nouveaux dérivés du benzène et leur transformation en matière colorante rouge, par C. P. C. A., p. 107. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 108. — Matières colorantes à mordants, par Société Œhler, p. 108. — Colorant azoïque violet, par C P. C. A., p. 108. — Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant de rhodamines tétraalcoylées, par C. P. C. A., p. 108. — Améliorations dans la fabrication des bases aromatiques, par The Clayton Anilin Company, p. 108. — Matières colorantes soufrées violet rouge, par Kalle et Cie, p. 109. — Matière colorante soufrée noir bleuâtre, par C. P. C. A , p. 109. — Matières colorantes azoïques en partant de l'acide 1 : 8-amidonaphtolsulfonique, par C. P. C. A., p. 109. — Matière colorante monoazoïque bleu pur pour laine, par C. P. C. A., p. 109. — Préparation de laques nouvelles, par F. F. B., p. 109. — Nouvelles matières colorantes allant du jaune foncé au brun foncé, par Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint Denis, p. 109. — Matière colorante soufrée teignant le coton non mordancé en bleu noir, par C. P. C. A., p. 110. — Fabrication d'érythrooxyanthraquinone, d'anthrarufine et de chryzazine. par F. F. B , p. 110. — Fabrication d'acide anthranilique et de ses dérivés, par C. P. C A , p. 110. — Fabrication des o-oxyanthraquinones et des acides o-oxyanthraquinoneoxysulfoniques, par Société Wedekind, p. 110. — Production d'un acide acétyldiamidophénolsulfonique et d'un colorant noir bleuâtre pour laine susceptible d'être chromaté qui en dérive, par Manufacture lyonnaise, p. 110. — Colorants polyazoïques au moyen de l'acide 2 : 4 : 8-naphtylamine disulfonique, par Manufacture lyonnaise, p. 111. — Matières colorantes soufrées noires, par Kalle et Cie, p. 111. — Colorants sulfurés bruns, par Société pour l'industrie chimique, p. 111. — Nouveaux dérivés aminothioalphylés et nouveaux colorants azoïques sulfurés que en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, p. 111. — Nouvelles matières colorantes substantielles tétrazoïques, par Société pour l'industrie chimique, p. 111. — Procédé pour la fabrication de l'indigo, par C. P. C. A., p. 112. — Colorants nouveaux réagissant comme sensibilisateurs optiques, par F F. B., p. 112. — Nouveaux colorants tétrazoïques, teignant du violet au bleu, dérivés de l'acide amidonaphtoldisulfonique (2 : 5 : 1 : 7), par Société pour l'industrie chimique, p 112. — Nouveaux colorants azoïques et production de laques à l'aide de ces colorants, par F. F. B., p. 112. — Colorants monoazoïques, par B. A. S. F., p. 112.

B. — *Brevets anglais.*

1. — Produits intermédiaires, p. 113. — Préparation de monoformyl-α_1-α_2-naphtylènediamine β_3 ou β_4 sulfonique, par Gaess, p. 113. — Perfectionnement dans la nitration des huiles de pétrole, par Edeleanu et Filiti, p. 113.— Préparation de nouveaux colorants et de produits intermédiaires, par F. F. B., p. 113. — Perfectionnement dans les processus d'oxydation permettant d'obtenir des aldéhydes, des cé-

tones, des quinones, par Lang, p. 113. — Préparation d'acides sulfoniques des aldéhydes aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par Sandoz, p. 113. — Procédé pour oxyder les composés organiques, par F. M. L., p. 113. — Matières colorantes nitrées orangées, par Holliday, Turner, Dean p. 113. — Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes, par Holliday, Turner, Dean, p. 114. — Produits de condensation des acides mellique et pyromellique avec les phénols, par Lieberrad, p. 114.

2. **Diphényl et triphénylméthane**, p. 114 — Perfectionnements dans la préparation de colorants du diphénylnaphtylméthane, par Cassella et Cie, p. 114. — Perfectionnements dans la préparation des éthers des dialkylrhodamines, par F. M. L., p. 114.

3. **Acridines**, p. 114. — Colorants du groupe de l'acridine, par Cassella et Cie, p. 114. — Colorants de la série des acridines, par Cassella et Cie, p. 114. — Nouveaux dérivés de l'acridinium, par F. M. L., p. 114. — Colorants jaunes, orangés et rouges de la série de l'acridinium, par F. M. L., p. 114. — Préparation des colorants dérivés de l'acridine, par F. F. B., p. 115 — Préparation des colorants de la série de l'acridine, par B. A. S. F, p. 115. — Préparation de colorants acridiniques, par Société pour l'industrie chimique, p. 115.

4. — **Azoïques**, p. 115. — Colorants azoïques, par F. M. L., p. 115. — Nouveaux colorants polyazoïques, par A G. A. F., p. 115. — Préparation de colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 115. — Colorants disazoïques secondaires dérivés des monoacétylparadiamidohydroquinones alcoylées, par F. M. L., p. 115. — Colorants azoïques pour laques, par B A. S. F., p. 116 — Colorants azoïques, par F M. L., p. 116. — Perfectionnements dans la préparation de colorants pour coton, par Weiler ter Meer, p. 116. — Perfectionnements dans la préparation de colorants pour laine, par B. A. S. F, p. 116. — Préparation d'amidophénols et de leurs dérivés azoïques, par F. M. L., p. 116. — Colorant azoïque rouge, par F. M. L., p 116. — Nouveau dérivé du benzène et d'un azoïque qui en dérive, par F. M. L., p. 116. — Colorants monoazoïques pour laine, par F. M. L., p. 117. — Colorants azoïques dérivés de l'acide 1,8 azimidonaphtaline-4-sulfonique, par F. M. L., p. 117. — Colorants par la combinaison de dérivés diazoïques avec les acétyl ou formyl-p-amidophénols, par Dahl et Cie. — Perfectionnements dans la préparation de colorants polyazoïques, par Cassella, p. 117. — Perfectionnements dans la préparation des disazoïques, par Œhler, p. 117. — Colorants monoazoïques, par B. A. S. F., p. 117. — Préparation de monoazoïques teignant sur mordants, par A. G. A. F., p. 117. — Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Œhler, p. 118. — Préparation de dérivés de l'acide o-amidophénolsulfonique et de matières colorantes s'y rattachant, par Cassella et Cie, p. 118. — Nouveaux colorants monoazoïques, par la Société pour l'industrie chimique, p. 118. — Préparation de nitroalphylacidylamidonaphtolsulfoniques, disulfoniques, etc, par la Société pour l'industrie chimique, p. 118. — Nouveaux colorants tétrazoïques directs, par la Société pour l'industrie chimique, p. 118 — Nouveaux colorants polyazoïques, par A. G. A. F., p. 119.

5. **Anthracène**, p. 119. — Préparation de dérivés du naphtacène et de produits intermédiaires, par F. F. B., p. 119. — Préparation de colorants de la série de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 119. — Préparation d'éthers de l'anthrachryzone et de leurs dérivés nitrés et amidés, par F. M. L., p. 119. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 119. — Préparation de dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 119. — Colorants verts de la série de l'anthraquinone, par F. M. L., p. 119. — Préparation de matières colorantes de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 120. — Préparation de colorants de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 120.

6. **Indigo**, p. 120. — Préparation de bromindigo et de bromoleucoindigo, par F. M. L., p. 120. — Préparation de produits solubles dans l'eau dérivés de la nitrophényllactylcétone, par F. M. L. p. 120. — Perfectionnements dans la préparation de produits de substitution bromés de l'indigo, par F. M. L., p. 120. — Perfectionnements dans la préparation d'indigo bromé, par F. M. L., p. 120. — Perfectionnements dans la préparation d'indol et de dérivés, par B A. S. F. p. 120.

SEPTEMBRE 1904. — 753e Livraison.

L'inauguration du monument Pasteur et M. Marcelin Berthelot, p. 637.

La théorie de la dissociation électrolytique; par M. Max Roloff, p. 641.

I. Eléments de la théorie de la dissociation. Les phénomènes de conductibilité des électrolytes p. 641.

II. Eléments de la théorie de la dissociation. Les pressions osmotiques, tensions de vapeur, points d'ébullition et de congélation anormaux, p. 644.

III. Développement ultérieur de la théorie de la dissociation, p. 650.

IV. Objections faites à la théorie de la dissociation, p. 656.

V. Applications de la théorie de la dissociation, p. 661.

Méthode pour le dosage d'azote ammoniacal et protéique dans l'eau; par M. Jean Effront, p. 669.

I. Essais préliminaires.

II. Action de l'ammoniaque sur l'hypochlorite, p. 671.

III. Sur le pouvoir réducteur des matières albuminoïdes, p. 672.

IV. Séparation de l'azote ammoniacal d'avec l'azote protéique, p. 673.

Sur les bains de nickelage; par M. A. Grésil, p. 675.

Nouveaux réfrigérants et nouvelles colonnes à rectifier; par M. Henri Vigreux, p. 676.

Fermentations.

Etudes sur la diffusion en pratique; par M. Andrlik, p. 678.

Etudes sur la saturation des jus sucrés en pratique; par M. Andrlik, p. 684.

Quelques travaux relatifs aux actions lipolytiques, p. 691.

Sur la lipase et la réversibilité de son action; par MM. Kastle et Lœwenhart, p. 691.

Varia.

Le borate de protoxyde de manganèse; par MM. Endemann et Paisley, p. 700.

Sur la cire d'abeilles portugaise; par M. H. Mastraum, p. 701.

De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques. — Com-

binaison (Carbonophosphates) ou dissolution. — Applications diverses; par le Dr A. Barillé, p. 704.

Recherche de l'alun dans le vin; par M. F. Lopresti, p. 705.

Académie des Sciences.

Séance du 4 juillet, p. 706. — *Séance du 11 juillet*, p. 709. — *Séance du 18 juillet*, p. 711. Les mesures calorimétriques de M. Marcelin Berthelot. — *Séance du 25 juillet*, p. 713.

Société industrielle de Mulhouse.

Séance du 1er juin 1904.

Société industrielle de Rouen.

Séance du 13 mai 1904.

Revue des Brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Grande industrie chimique, p. 131. — Production de suie, par Ogilvi, p. 12. — Production d'hydrosulfites alcalins, par B. A. S. F., p. 121. — Obtention directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon, par Deutsche Gold und Silber Scheide-Anstaldt, p. 121. — Production de lactates d'antimoine et de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par Aktiengesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik, p. 121. — Production de chlore au moyen d'acide chlorhydrique et d'air ou d'oxygène, par Ditz et Margosches, p. 121. — Production de cyanamide alcalin, par Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt, p. 121. — Procédé pour revivifier la masse de contact en platine employée dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, par B. A. S. F., p. 121. — Production d'oxyde de sodium, par Basler Chemische Fabrik, p. 121. — Production de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, soit de combinaisons d'acide titanique et d'acide lactique, par Dreher, p. 121. — Production d'alcool au moyen d'acétylène, par Jay et Cie, p. 121. — Procédé pour éliminer l'acide sulfurique combiné, par Reisert, p. 121. — Production de nitrate d'ammoniaque au moyen de nitrate alcalin et de sulfate d'ammoniaque, par Roh, p. 122. — Procédé et appareil pour la production de cyanures, par The Ampere Electro-Chemical-Company, p. 122. — Production d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique au moyen de substances de contact, par Hölbling et Dietz, p. 122. — Production directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon, par Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt, p. 122. — Production de composés azotés, en particulier, de composés cyanogénés au moyen d'azote atmosphérique, de charbon et d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux, par Mehner, p. 122. — Extraction continue d'ammoniaque des eaux résiduaires au moyen d'un courant de gaz chaud, par Kremer, p. 122. — Obtention de carbonate de strontiane au moyen de résidus de strontiane, par Gaertner, p. 122. — Production du cyanamidure de calcium, par Cyanid-Gesellschaft, p. 122. — Production d'acide cyanhydrique au moyen d'ammoniaque et d'hydrocarbures volatils, avec emploi d'une substance de contact, par Woltereck, p. 122. — Procédé pour briqueter le sel de roche, par Reinde, p. 122. — Procédé pour transformer la chromite en bichromate de potasse, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 122. — Procédé pour solidifier des liquides au moyen de savons sodiques contenant du silicate de soude, par Raynaud, p. 122. — Production de blanc de plomb au moyen de vapeurs qui se volatilisent dans la fabrication d'alcool et de levure pressée, par Munsche, p. 123 — Production de bioxyde d'azote et d'acide azotique, par Pauling, p. 123. — Obtention de sulfocyanure de calcium, par Carpenter, p. 123. — Fabrication de verre liquide, par Bronn, p. 123. — Production de sulfocyanure, par Tcherniac, p. 123. — Production de composés d'aluminium, par H. Spence, P. Spence et Fils, p. 123. — Obtention de composés ferrocyanogénés, par Davis, p. 123. — Obtention d'acides organiques, par Zelinsky, p. 124. — Procédé pour obtenir et isoler des composés de titane, par Dreher, p. 124. — Obtention de sulfate de cuivre par sulfuration directe des minerais de cuivre, par Gin, p. 124. — Production de composés contenant du silicium, de l'oxygène et du carbone à l'état combiné, par Acheson Co, p. 124. — Production d'oxyde de carbone, par Pearson, p. 124. — Production de bichromate de potasse, par P. Spence et Fils, H. Spence et Craig, p. 124. — Production de bichromate d'ammoniaque, par P. Spence et Fils, H. Spence et Craig, p. 124. — Production de saccharine, par Barge et Givaudan, p. 125. — Transformation de vapeurs nitreuses en acide azotique, par Eyde et Birkland, p. 125. — Procédé pour extraire de l'eau les produits de la distillation des matières organiques, par Elefström, p. 125. — Préparation de l'acide nitrique, par Mills, p. 125. — Préparation de fluorures et de silicates, par Mills, p. 125. — Production d'acide sulfurique, par Salom, p. 125. — Préparation de l'acide fluorhydrique, par Doremus, p. 125. — Purification de la saumure, par Trantom, p. 125. — Préparation de sulfite de sodium, par General Chemical Co, p. 125. — Hydrosulfite stable, par B. A. S. F., p. 125. — Obtention de bioxyde d'azote et d'acide nitrique, par Pauling, p. 125. — Préparation d'anhydride sulfurique, par Lunge et Pollitt, p. 125. — Composé titaneux, par Spence, p. 125. — Composé soluble obtenu au moyen de l'acide titanique et de l'acide lactique, par Dreher, p. 125.

Métallurgie, p. 126 — Traitement des minerais de cuivre, par Rider, p. 126. — Traitement des minerais de plomb, par Rider, p. 126. — Traitement des minerais de cuivre, par Porter, p. 126. — Alliage, par Kneppel, p. 126. — Obtention du chrome, par Eaton, p. 126. — Réduction des minerais de cuivre, par Clarke, p. 126. — Séparation des métaux précieux de leur solution, par Anderson, p. 126. — Alliages de sulfure d'aluminium, par Myagoro Onda, p. 126. — Flux pour souder l'aluminium, par Ellis, p. 126. — Extraction des métaux précieux de leur minerai, par W. et J. Jory, p. 126. — Carbonyle de Nickel, par Dewar, p. 126. — Alliages de fer et de cuivre, par Darling, p. 126 — Extraction du cuivre des mélanges qui en renferment, par Le Sueur, p. 126. — Désulfuration des minerais de plomb, par Savelsberg, p. 126. — Procédé de conversion des mattes, par Aiken, p. 127. — Traitement des minerais de plomb, par Engels p. 127. — Briquettes de minerais, par Kœniger, p. 127. Traitement des minerais, par Smith, p. 127. — Composition à souder, par Woodson, p. 127. — Séparation de l'or et de l'argent des solutions de cyanure, par Christy, p. 127. — Précipitation des métaux de leur solution, par Butters, p. 127. — Traitement des minerais pauvres, boues, etc., par Fahrig, p. 127. — Traitement des pyrites, par Wedge, p. 127.

Electrochimie, p. 127. — Procédé et appareil pour la production électrolytique de chlorates et de perchlorates alcalins, par Threlfall et Wilson, p. 127. — Production d'un composé de titane, par Spence et Fils. p. 127. — Production électrolytique d'amidophénol et de ses dérivés, par Darmstädter, p. 127. — Production de sulfure de carbone au four électrique, par Taylor, p. 127. — Production de peroxydes de magnésium et de zinc par voie électrolytique, par Hinz, p. 127. — Production électrolytique d'amines de la série grasse, par F. M. L., p. 125. — Electrodes pour accumulateurs, par Lennox et Michigan Storage Batterie C°, p. 128. — Obtention d'alliages de fer au four électrique, par Gin, p. 128. — Appareil électrique pour l'obtention de composés azotés, par Von Kowalski et Moscieki, p. 128. — Obtention de produits chimiques, par Griffin, p. 128. — Obtention de sels de cyanamides, par Cyanid Gesellschaft, p. 128. — Extraction électrolytique du cuivre et du zinc de leurs minerais, par Laszczynsky, p. 128 — Extraction d'étain par électrolyse, par Quintaine, p. 128 — Préparation du carbure de calcium, par Cowles, p. 128. — Préservation de la viande, par Ball, p. 128. — Appareil pour le raffinage électrolytique des métaux, par General metal Refining C°. p. 128. — Obtention de peroxydes, par Hinz, p. 128.

Brevets pris à Paris.

Teinture. — Apprêt. — Impression. — Papier peint, p. 129. — Procédé pour obtenir des effets à deux ou trois nuances sur les tissus de soie ou les tissus de soie coton par l'impression d'un seul mélange de couleurs, par Mennweg, p. 129. — Produit pour nettoyer, par Piltiot, p. 129. — Procédé de mordançage du coton, par Grenot, p. 129. — Procédé de fixage des impressions en relief de tous genres de tissus, par Chischkine, p. 129. — Succédané du Linoleum, par Clausen, p. 129. — Procédé perfectionné pour le blanchiment du papier et autres substances analogues, afin de les rendre plus solides et imperméables, par Velumoid Paper C°, p. 129. — Obtention d'une colle ou apprêt propre aux fils de chaîne des tissus, par Oliva, p. 129. — Papier métallique imperméable à l'air et à la graisse et son procédé de fabrication, par Süddeutsche Patent Metallpapier Fabrik Aktiengesellschaft p. 129. — Procédé ou moyen nouveau de brillantage des fibres textiles végétales en fils ou tissus, par application du xanthate de cellulose, par Subrenat, p. 130. — Procédé permettant d'obtenir sur fibres végétales ou animales, ou sur leur mélange des couleurs extra solides quelconques, notamment le bleu fixe, par Caux, p. 130. — Procédé pour empêcher le dégorgement des matières colorantes dans les tissus teints ou imprimés, par C. P. C. A., p. 130. — Métallisation des matières fibreuses, par Forster, p. 130. — Nouveau procédé pour l'application de l'apprêt sur étoffes, par Béranger, p. 130. — Lessive de décoction pour préparer de la cellulose et pour traiter les fibres difficiles à blanchir, par Braun, p. 130. — Produit et machine pour imperméabiliser les étoffes, tissus, fils, cordes, ficelles, etc., par Wright-Poulson, Mackintosch, p. 130. — Mordançage rapide de la laine, par Jung, p. 131. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides, par F. F. B., p. 131. — Nouveau système de traitement des soies, par Bridoux, p. 131. — Procédé de teinture en couleur du genre dit « Khaki », par Dupont, p. 131. — Procédé pour munir des fils et tissus de tous genres d'une couche métallique ou à reflets métalliques, par Leuscher, p. 131. — Procédé pour enduit pour couvertures imperméables ou piélots, par Peters et Sheperd, p. 131. — Procédé de teinture apprêt avec ou sans charge, par Carmichael, p. 131. — Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre, par F. F. B., p. 131. — Procédé pour teindre des fibres animales ou végétales par des dérivés amidés, imidés et hydroxylés quelconques du benzol et de la naphtaline à l'aide du bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques, par Mann, p. 132. —

Filature, p. 132. — Fabrication de filaments de cellulose, par Stearn, p. 132. — Traitement du lin, produit nouveau en résultant, par Mudge, p. 132. — Procédé pour transformer l'osier en longues fibres utilisables en filature et en une matière servant au tannage, par Von Ordody, p. 132. — Fabrication de tissu de liège, par Philipp's et de Troussures, p. 132. — Procédé pour imperméabiliser et ignifuger (?) les tissus de papier, par Garin, p. 133. — Imperméabilisation et coloration du papier et du carton, par Ruch, p. 133. — Fabrication des fils de viscose, par Société française de la Viscose, p. 133.

Boissons. — Vins. — Bière. — Alcool. — Ether, p. 133. — Procédé de fermentation des mélasses de betteraves et de toutes les matières amylacées de même que de préparation de levures pressées, par Effront, p. 133. — Perfectionnements à la fabrication de l'alcool, par Dromain, p. 133. — Application et préparation d'une nouvelle matière pour décolorer et clarifier les liquides organiques, par Clowes et Hatschek, p. 133. — Dénaturation de l'alcool destiné aux opérations industrielles, par Hache, p. 133. — Nouvelle composition pour obturation complète et rapide d'ouvertures ou fuites accidentelles quelconques, par Porte, p. 133. — Procédé pour l'obtention d'un degré de pureté plus élevé, c'est-à-dire d'un rendement plus élevé en alcool dans les fermentations alcooliques, dans lesquelles on emploie du malt, par Somlò, p. 133.

Substances organiques et alimentaires et leur conservation, p. 134. — Conservation des œufs, par Tweedale, p. 134. — Fabrication de bière sans alcool, par Lapp, p. 134. — Fabrication de colle de gélatine, par Société Rheinische Patent Leim und Gelatine industrie Gesellschaft, p. 134. — Composé de caséine et son procédé de fabrication, par Société Casein C°, p. 134. — Nouveau pain de gluten et son procédé de fabrication, par Heudebert, p. 134. — Préparation d'un lait conservé riche en matière grasse, par Sauer, p. 134 — Fabrication de poudre de lait, par Société Casein Company, p. 134. — Déshydratation par un agent absorbant de tous produits ou matières congelés dans le vide, par Morel, p. 134. — Fabrication à l'aide du lait d'un extrait nutritif dit « Lacto » semblable à l'extrait de viande, par Binder, p. 134. — Conservation des matières alimentaires, par Mousson et Montupet, p. 134. — Colle de caséine perfectionnée, par Hall, p. 134. — Conservation des œufs, par Jorgensen, p. 134. — Procédé et appareil pour la conservation des substances organiques, par Tarichos Syndicate Limited, p. 135. — Procédé permettant d'obtenir des dissolutions limpides d'agar-agar à haute teneur, par Mœtschke, p. 135. — Préparation de la margarine, par Hollandische Margarine Werke Jurgens et Prinzen Gesellschaft, p. 135. — Perfectionnement à l'épuration des amidons et fécules, par Verley, p. 135. — Amélioration du beurre de coco, par Müller, p. 135. — Préparation d'une matière adhésive pouvant servir d'agglutinant, d'épaississant, etc., par Préaubert et Thulié, p. 135. — Procédé pour conserver la viande, par D[r] Emmerich's

Fleischkonservirungs Gesellschaft, p. 135. Poudre végétale remplaçant le savon, par Ribard, p. 135. — Nouveau procédé de conservation de la viande et autres substances alimentaires, par Compagnie française pour l'entreprise des approvisionnements et le développement du commerce d'alimentation, p. 135. — Procédé de conservation de la viande, par Schad, p. 135. — Préparation d'un extrait de lait similaire d'un extrait de viande, par Eberhardt, p. 135. — Fabrication des colles, par Schneider, p. 136. — Procédé pour rendre les bois incombustibles, par Peddle, p. 135. — Conservation du lait, par Oliviero, p. 135. — Traitement du jaune d'œuf par l'acétone pour en préparer une substance alimentaire contenant de la lécithine et du fer organique, par Lavis, p. 135. — Traitement de la farine pour la purifier et en augmenter les propriétés nutritives, par Alsop, p. 136. — Procédé et appareil pour le traitement du lait, par Gaulin, p. 136. — Fabrication d'une matière alimentaire avec le sang, par Aktien-Gesellschaft für Chemische Industrie, p. 136. — Perfectionnement aux matières filtrantes, par Société Anonyme le Carbone, p. 136. — Procédé pour rendre le bois plus apte à absorber les couleurs, par Von Brenner, p. 136. — Carburation de l'alcool, par Hache, p. 136. — Perfectionnements dans la préservation du bois, par Ferrel, p. 136. — Perfectionnements dans la préservation des bois par Ferrel, p. 136.

OCTOBRE 1904. — 754e Livraison.

De la détermination des corps gras dans le lait; par M. G. Quesneville, p. 717.

L'addition de corps gras au lait n'est pas un mythe, p. 718.

Chaque molécule de beurre est entourée d'une enveloppe d'albumine, p. 722.

La benzine laisse intacte la cellule butyreuse, p. 722.

Emploi de la benzine pour l'extraction des matières grasses étrangères au beurre de la crème, p. 725.

Examen et modification du procédé d'Adam, p. 727.

Résumé, p. 730.

L'inauguration du monument Pasteur et M. Marcelin Berthelot (*suite*), p. 731.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. — Séance du lundi 8 février 1886, p. 731.

Etudes sur l'industrie du mercerisage; par M. Francis J.-G. Beltzer, p. 732.

Procédé type général pour le mercerisage des cotons filés, p. 734.

Liquides mercerisants, p. 735.

Des machines ou appareils employés pour le mercerisage, p. 737.

Explosifs.

Un appareil pour l'analyse des phénomènes chimiques produisant un dégagement gazeux et son application à l'étude de la décomposition progressive des nitrocelluloses; par M. A. Mittasch, p. 749.

Nouveautés dans le domaine des produits explosifs et d'inflammation; par M. le général Hess, p 755.

Observations sur le coton et le coton nitré; conférence de M. de Mosenthal, p. 759.

Grande industrie chimique.

Sur les progrès effectués dans la fabrication de l'acide sulfurique et leurs résultats; Conférence de M. Oscar Guttmann, p. 769.

Contribution à la préparation par voie catalytique de l'anhydride sulfurique; par MM. G. Lunge et K. Reinhardt, p. 779.

Académie des Sciences.

Séance du 1er août, p. 790. — *Séance du 8 août*, p. 791. — *Séance du 16 août*, p. 792. — *Séance du 22 août*, p. 793. — *Séance du 29 août*, p. 793. — *Séance du 5 septembre*, p. 794.

Erratum.

Société industrielle de Rouen.

Séance du 10 juin 1904, p. 795. — *Séance du 8 juillet* 1904, p. 795. — *Séance du 12 août* 1904, p. 796.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

Produits organiques, p. 137. — Production de benzène et isomères, par Nikiforoff, p. 137. — Hydrocarbure sulfoiodé, par Stephenson, p. 137. — Monobenzoyloerbutine, par Vilmar, p. 137. — Oxydation des composés organiques, par F. M. L., p. 137. — Obtention d'acide salicylique, par Société chimique des Usines du Rhône, à Lyon et Chemische Fabrik auf Actien, p. 137. — Préparation d'alcool butylique tertiaire halogéné, par Aldrich, p. 137. — Préparation d'alcool butylique tertiaire tribromé, par Aldrich, p. 137. — Préparation des éthers alkyliques de l'acide 3,4-diamidobenzoïque, par F. M. L., p. 137. — Nouvel insecticide, par Bachmann, p. 137. — Appareils pour la fabrication des cyanures, par Kendall, p. 137. — Obtention d'acides organiques des vinasses de mélasses et de betteraves, par Schrader, p. 138. — Nouveau composé dérivé de la formaldéhyde, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 138. — Réduction des dérivés nitrés, par Bœhringer und Söhne, p. 138. — Homologues de l'isoionone, par Haarmann et Reimer, p. 138. — Préparation de la saponine, par Merck, p. 138. — Produit de condensation des nitramines aromatiques avec la formaldéhyde, par F. M. L., p. 138.

Produits organiques à usage médical et autres, p. 138. — Obtention de corps gras ou d'acides gras contenant du brome et de l'iode, p. 138. — Production d'un composé de fer et d'arsenic soluble, par Spiegel, p. 138. — Obtention de dérivés amidés des alcools oxybenzyliques ou de leurs éthers, par F. F. B., p. 138. — Procédé pour amener en solution les antiseptiques insolubles ou peu solubles, par Chemische Werke « Hansa », p. 138. — Production d'une combinaison de 4-diméthylamido-1-phényl-2, 3-diméthyl-5-pyrazolone avec le butylchloral hydraté, par F. M. L., p. 139. — Production de dérivés de la xanthine, par Bœhringer et fils, p. 139. — Production de composés d'aldéhyde formique, de bismuth et d'albumine, par Kalle et Cie, p. 139. — Production d'une poudre à base d'huile de ricin et de saveur agréable, par Winternitz, p. 139. — Production d'huiles iodées et bromées sèches et pulvérulentes, par Winternitz, p. 139. — Procédé pour extraire du coagulum sanguin la substance qui empêche la coagulation du sang, par Sachse et Cie, p. 139. — Production de solutions aqueuses d'éthers amido-carboniques aromatiques, par Ritsert, p. 139. — Obtention d'extraits à usage médical, par Löffer, p. 139. — Production de dérivés acidylés des éthers alcoylés de l'acide rufigallique, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 139. — Production d'éthers alcoylés de l'acide 3.4-diaminobenzoïque, par

Ritsert et Eystein, p. 139. — Production de l'acide CC-dialcoylbarbiturique, par Merck, p. 139 — Production de l'acide CC-barbiturique dialcoylé, par Merck, p. 140. — Production de l'acide CC-barbiturique dialcoylé, par Merck, p. 140. — Production de monobenzoylarbutine, par Vilmar, p. 140. — Production d'une combinaison de santalol et d'aldéhyde formique, par Stephan, p. 140. — Obtention de 1,4-monoformylamidonaphtol, par Gaess, p. 140. — Production de composés iodés presque dépourvus de saveur, par A. G. A. F., p. 140. — Procédé pour accélérer la disparition de la saveur amère des graines contenant de l'amygdaline au moyen des ferments qu'elles renferment, par Lodholz, p. 140. — Production d'amidoantipyrine diméthylée et diéthylée, par Majert, p. 140. — Dérivés de la xanthine, par Bœhringer und Söhne, p. 140. — Dérivé de la xanthine, par Bœhringer und Söhne, p. 140. — Aloxycaféine et procédé de préparation, par Bœhringer und Söhne, p 140.

Sucre, p. 141. — Extraction du sucre, par Naudet, p. 141. — Méthode de carbonisation continue des jus sucrés, par Naudet, p. 141. — Appareil pour l'extraction du sucre, par Naudet, p. 141. — Fabrication du sucre, par Mc Glashan, p. 141. — Production de dextrine, par Reynaud, p 141. — Préparation d'amidon de pommes de terre, par Goldschmidl, Tajkowitz et J. Hasck, p. 141. — Production de spiritueux, par Sanguineti, p. 141.

Ciment. — Céramique, p. 141. — Obtention de ciment au moyen de scories, par Passow, p. 141. — Traitement de la chaux, par Feely, p. 141. — Obtention de ciment hydraulique, par Gresly, p. 141. — Briques réfractaires, par Krüger, p. 141. — Ardoise artificielle, par South, p. 141. — Pierre artificielle, par Steger, p. 141. — Ciment à la magnésie, par Bidtel, p. 141. — Ciment à la magnésie, par Cappon, p. 142. — Produits réfractaires, par Mac Farlane, p. 142. — Préparation du plâtre, par Brothers, p. 142.

Huiles, p. 142. — Procédé de purification des huiles, par Fleming, p. 142. — Production de vernis, par Fry, p. 142. — Traitement de la farine, par Alsop, p. 142. — Gomme pour remplacer le copal, par Ludwig, p. 142. — Récupération de la graisse de laine, par Sweet, p. 142. — Obtention d'acides gras, par Vereinigte Chemische Werke Actien Gesellschaft, p. 142.

Produits chimiques, p. 142. — Récupération de l'hydroxyde de nickel, par Fresch, p. 142. — Préparation du sulfite de cuivre par Gin, p. 142. — Obtention d'anhydride nitreux et de nitrites, par F. F. B., p. 142. — Obtention d'acide sulfurique, par Stinville, p. 143. — Procédé pour les transformations du brome en bromures et bromates, par Dow Chemical C°, p. 143. — Procédé pour éliminer l'acide carbonique des carbonates alcalins, par Dow Chemical C°, p. 143. — Traitement des résidus provenant de la fabrication du blanc de plomb, par United Lead C°, p. 143.

Pigments, p. 143. — Obtention de pigments, par Armbruster, p. 143. — Nouveau pigment, par Ramage, p. 143. — Composition, par Ellis, p. 143. — Composition pour la teinture, par Lawton, p. 143. — Pigment à base de fer pour la peinture à l'huile, par Viggars.

Métallurgie, p 143. — Réduction des métaux, par C. Diesler, p. 143. — Préparation du vanadium et de ses alliages, par Gin, p. 143. — Alliage, par Wheatley, p. 143. — Composition pour braser, par Hiller, p. 144.

Electrochimie, p. 144. — Fabrication d'électrodes dures et poreuses, par Porske et Wedekind, p. 144. — Anode, par Blackman, p. 144. — Production électrolytique de l'aluminium, par Gin, p. 144.

Caoutchouc, p. 144. — Extraction du caoutchouc, par Continental Rubber C°, p. 144. — Nouvelle composition, par Continental Rubber C°, p. 144. — Procédé de raffinage du caoutchouc, par Continental Rubber C°, p. 144. — Manufacture de filaments et pellicules au moyen de viscose, par General artificial Silk C°, p. 144. — Bain de tannage au chrome, par Rosell, p. 144. — Procédé pour huiler et apprêter les fibres textiles et les étoffes, par R. J. et R. Carmichael, p. 144.

Cellulose, p. 145. — Traitement du bois, par Max Lichtenberger, p. 145. — Traitement du bois, par Powell, p. 145. — Teinture du bois, par Brenner, p. 145. — Procédé de préservation des bois, par P. Litune, p. 145. — Utilisation des lessives sulfitées, par Anton Nettl, p. 145.

Produits alimentaires, p. 145. — Procédé de préparation d'un extrait de lait ressemblant à l'extrait de viande, par Binder, p. 145. — Préparation d'un aliment à base de caséine, par Casein C°, p. 145. — Fermentation du miel, par Kouba, p. 145. — Organismes fixant l'azote atmosphérique, par Moore, p. 145. — Composition à base de caséine, par Casein C°, p. 145. — Obtention de sucre de lait, par Hall, p. 145. — Traitement de la caséine, par Dreyfus, p. 145.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

Brevets allemands accordés par l'office de Berlin.

Produits intermédiaires, p. 146. — Préparation de nitroamidodiphénylamine, par Schott, p. 146. — Préparation d'acides sulfoniques des acides anthraniliques phénylés ou naphtylés, par F. M L., p. 146. — Préparation d'acides benzylsulfoniques chlorés, par F. M. L., p. 146. — Préparation d'éthers de l'acide triméthylcyclohexenone carbonique, par F. M. L., p. 146. — Préparation de la 1.8-chloronaphtylamine et de ses acides sulfoniques, par B. A. S. F., p. 146. — Préparation d'hydrocarbures amidés et nitrés, par Lilienfeld, p. 146. — Préparation d'un acide métaamido-o-oxybenzylsulfonique, par F. F. B., p. 147. — Préparation d'acides o-amido-métanitrobenzylsulfoniques et de ses dérivés, par F. M. L., p. 147.

Di et triphénylméthane, p. 147. — Préparation de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par Marou, p. 147. — Préparation de colorants de la série du triphénylméthane au moyen de diméthyl et de diéthyl-p toluidine, par Cassella et Cie, p. 147. — Préparation de colorants basiques rouges du triphénylméthane, par F. F. B., p. 147.

Acridines, p. 147. — Colorants acridines analogues aux phosphines, par F. M. L., p. 147. — Préparation de colorants orangés de la série des acridines, par B. A. S. F., p. 147. — Colorants jaune orangé de la série des acridines, par B. A. S F., p. 147.

Azoïques. — a) **Monoazoïques**, p. 148. — Colorant monoazoïque pour laine au moyen d'acide nitro-o-amidophénolsulfonique, par F. M. L., p. 148. — Préparation d'un colorant monoazoïque teignant la laine en bleu par addition de sels de cuivre, par A. G. A. F., p. 148. — Préparation de colorants noirs monoazoïques au moyen de colorants de l'acide naphtolsulfonique, par la Fabrique d'aniline et d'extraits, p. 148. — Préparation d'un monoazoïque bleu pur au moyen des éthers dialkylés de la p-diamido-hydroquinone, par F. M. L., p. 148. — Préparation d'un monoazoïque dérivé de l'acidyl-p-amidophénol, par Dahl et Cie, p. 148. — Préparations de colorants monoazoïques substantifs au moyen des acides amidoalphyloxy-

naphtyltriazolsulfoniques, par la Société pour l'industrie chimique, p. 148. — Colorant monoazoïque violet au moyen de 3-chloro-4-nitraniline et d'acide chromotropique, par F. F. B., p. 149. — Préparation de monoazoïques pouvant être chromés, dérivés des acidyl-p-amidophénols, par Dahl et Cie, p. 149. — Préparation d'azoïques contenant un reste pseudo-azimidobenzénique, par Kalle et Cie, p. 149.— Monoazoïques teignant la laine en bleu en présence de sels de cuivre, par A. G. A. F., p. 149. — Préparation de colorants monoazoïques substantifs dérivés de l'acétyl-p-amidophényl-oxynaphtylurée sulfonique, par la Société pour l'industrie chimique, p. 149. — Préparation de colorants azoïques acides jaunes à jaune orange, par F M. L., p. 150. — Préparation de colorants monoazoïques pouvant être chromés, par Cassella et Cie, p. 150. — Préparation des colorants pouvant être développés et renfermant les radicaux amido-oxylés ou acidylés, par la Société pour l'industrie chimique, p. 150. — Colorant monoazoïque devenant bleu par chromage, par B. A. S. F, p. 150.

b) **Orthooxyazoïques,** p. 150. — Colorants orthoazoïques, par B. A. S. F., p. 150. — Préparation de colorants orthooxyazoïques, par B. A. S. F., p. 150. — Préparation de colorants orthooxyazoïques, par B. A. S. F., p. 150. — Préparation de colorants o-oxyazoïques, par B. A. S. F., p. 150. — Préparation d'un colorant monoazoïque pouvant être chromé, par Cassella et Cie, p. 150.

c) **Disazoïques,** p. 150. — Colorant disazoïque pour mordants, par B. A. S. F., p. 150. — Colorant disazoïque secondaire pouvant être chromé, par B. A. S. F., p. 151. — Colorants rouges disazoïques, par B. A. S. F, p. 151. — Préparation de colorants secondaires disazoïques dérivés du 6-chloro-2-nitro 4-amido-phénol, par Sandoz, p. 151. — Colorant disazoïque pour laine dérivé de l'o-o-diamido-p-phénolsulfonique, par F. M. L., p. 151. — Colorant disazoïque pour laine, par F. M. L., p. 151. — Préparation de colorants disazoïques pour laine, par F. M. L., p. 151. — Colorants polyazoïques substantifs, par Kalle et Cie, p. 151. — Préparation de colorants disazoïques dérivés de l'acide K et de l'acide nitro-amidosalicylique, par Kalle, p. 151. — Préparation de colorants disazoïques pouvant être chromés, par B. A. S. F., p. 151. — Colorants noirs trisazoïques directs, par F. F. B., p. 152.

d) **Colorants pour laques,** p. 152. — Colorant rouge pour laques, dérivé de l'acide o-chloro m-toluïdine p-sulfonique, par F. M. L., p. 152. — Préparation d'une laque rouge orangé au moyen de la 4-chloro-3-nitroaniline-6-sulfo-azo-β-naphtol, par B. A. S. F., p. 152. — Préparation d'une laque jaune orangé au moyen du colorant azoïque 4-chloro-5-aniline 5 ou 6-sulfonique azo-β-naphtol, par B. A. S. F., p. 152. — Préparation de laques rouges, par A. G. A. F., p. 152. — Préparation d'une laque bleu rouge, par A. G. A. F., p. 152. — Préparation d'une laque rouge, par A. G. A. F, p. 152. — Préparation de laque rouge, par A. G. A. F., p. 152. — Préparation de laques bleues à bleu noir, par Œhler, p. 152. — Colorant jaune pour laques, par F. M. L., p. 152.

NOVEMBRE 1904. — 755e Livraison.

Quelques points de vue nouveaux relatifs à la théorie des colloïdes ; par M. Eduard Jordis, p. 797.

Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture ; par M. Frédéric Reverdin, p. 819.

Thermooléomètre ; appareil pour découvrir les adultérations des huiles d'olive et autres huiles végétales et animales ; par M. le Dr Maxime Tortelli, p. 825.

Recherches photographiques ; par MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz, p. 831.

Sur un procédé de développement photographique conduisant à l'obtention d'images à grains fins, p. 831.

Sur une nouvelle méthode d'obtention de la photographie des couleurs, p. 832.

Caoutchouc.

Sur les nouvelles méthodes d'analyse du caoutchouc, en particulier du caoutchouc brut ; par M. G. Fendler-Steglitz, p. 834.

Sur la décomposition du caoutchouc para au moyen de l'ozone ; par M. C. Harries, p. 838.

Causes d'erreurs dans l'évaluation de la valeur industrielle des caoutchoucs bruts ; p. 840.

Chimie analytique appliquée.

Sur la détermination de l'acide phosphorique des scories Thomas, soluble dans l'acide citrique ; par M. R. Sorge, p. 841.

Sur la détermination de l'acide carbonique en présence de chlore, en particulier dans le chlore électrolytique ; par M. Max Schlötter, p. 844.

Procédé rapide pour le dosage des halogènes dans les corps organiques au moyen du peroxyde de sodium ; par M. P. Pringsheim, p. 844.

Sur quelques métaux carburés et siliciés et sur une méthode générale de détermination du carbone dans les métaux ; par M. W. Hempel, p. 845.

Nouvelle méthode de dosage de l'alcool méthylique dans le formaldéhyde ; par M. R. Guehm et F. Kaufler, p. 852.

Détermination quantitative du phosphore et de l'azote dans les combinaisons organiques au moyen du peroxyde de sodium ; par M. F. von Konek, p. 854.

La méthode au peroxyde de sodium et à la baryte ; un procédé simple pour le dosage du carbone des combinaisons organiques, en particulier de celles qui sont difficiles à brûler ou explosives ; par M. F. von Konek, p. 855.

Le peroxyde de sodium dans l'analyse organique qualitative. Une méthode simple pour remplacer l'analyse de l'azote suivant Lassaigne ; par M. F. von Konek, p. 857.

Céramique.

Sur la résistance de matériaux réfractaires employés en métallurgie ; par M. B. Osann, p. 859.

Produits réfractaires ; par M. Arthur Lodin, p. 864.

Académie des Sciences.

Séance du 12 septembre, p. 871. — *Séance du 19 septembre*, p. 871. — *Séance du 26 septembre*, p. 873. — *Séance du 3 octobre*, p. 875.

Société industrielle de Rouen.

Séance du 9 septembre 1904, p. 876.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets allemands accordés par l'office de Berlin.*

Anthracène, p. 153. — Préparation de 1,5 ou 1,8-nitroamidoanthraquinone, par F. F. B., p. 153. — Colorants bleus halogénés de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 153 — Colorants anthracéniques solubles dans l'eau, par B. A. S. F., p. 153. — Colorants azotés de la série de l'anthracène, par F. F. B., p 153. — Préparation de leuco-oxy-anthraquinones, par F. M. L., p. 153. — Colorants anthracéniques, par F. M. L, p. 153. — Préparation de poly-oxy-anthraquinone-quinoléines, par F. M. L., p 153. — Préparation d'acide anthraquinone sulfonique, par F. F. B., p. 153. — Colorants anthracéniques, par B. A. S. F., p. 153.

Colorants sulfurés, p. 154. — Colorants sulfurés, par la Société chimique de Grünau, p. 154. — Colorants sulfurés noirs à noir bleu, par Lauch, p. 154. — Colorant sulfuré, par Kalle et Cie, p. 154. — Colorants sulfurés noirs ou vert noir, par Kalle, p. 154. — Colorant jaune pour coton, par B. A. S F., p. 154. — Colorant sulfuré noir, par B. A. S. F., p. 154. — Colorants jaunes substantifs, par Geigy, p. 154. — Colorants jaunes substantifs, par Geigy, p. 154. — Colorant brun sulfuré, par Byk, p. 154. — Colorants vert olive sulfurés, par Œhler, p. 154. — Colorants sulfurés, par Löster, p 154. — Colorant sulfuré jaune, par A. G. A. F., p. 154. — Colorants sulfurés substantifs, par Kalle, p. 154. — Colorants jaunes directs, par Geigy, p. 155. — Colorants jaunes sulfurés, par A. G. A. F., p. 155. — Colorants sulfurés bleu foncé à noirs, par Lauch, p. 155. — Colorant jaune sulfuré direct, par A. G. A. F., p 155. — Colorants substantifs bruns, par B. A. S F, p. 155. — Colorants directs de bleu à vert olive contenant du soufre, par la Société pour l'industrie chimique, p. 155. — Colorants sulfurés substantifs, par Kalle, p. 155. — Colorant sulfuré noir, par B. A. S. F., p. 155. — Colorant bleu sulfuré, par Kalle, p. 155. — Colorant substantif bleu, par Kalle, p. 155. — Colorant sulfuré bleu, par A. G. A. F., p. 156. — Colorants sulfurés bleus, par B. A. S. F., p. 156. — Colorants noirs sulfurés, par Kalle, p. 156. — Colorants sulfurés jaunes, par A. G. A. F, p. 156.

Indigo p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156. — Préparation d'indigo en morceaux secs, par B. A. S. F., p. 156. — Purification de l'indigo synthétique, par B. A. S. F., p. 156. — Préparation d'acides phénylglycine-orthocarboniques halogénés, par B. A. S. F., p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156. — Préparation d'indigo en morceaux secs, par B. A. S. F., p. 156. — Préparation d'indigo au moyen des fontes d'amidures et de phénylglycine, par F. M. L., p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156. — Préparation de dérivés bromosubstitués des colorants indigotiques, par F. M. L., p. 156. — Préparation de bromindigo, par F. M. L., p. 156.

Colorants divers, p. 157, — Préparation de nouveaux produits d'oxydation de la quinizarine, par F. F. B., p. 157. — Colorants verts, par Haagen, p. 157. — Colorants solubles dans la benzine et les corps gras, par Gronewald et Stommel, p. 157. — Préparation de dérivés aziniques, par Kalle, p. 157. — Production d'un rose sur fond d'indigo, par Schumacher, p. 157. — Colorants orangés basiques, par Geigy, p. 157. — Colorants orangés basiques, par Geigy, p. 157.

B. — *Brevets anglais.*

1. — Di et triphénylméthane, p. 157. — Nouveaux colorants basiques, par la Fabrique Bâloise, p. 157 — Colorants basiques, par Geigy, p. 157. — Nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par F. F. B, p. 157. — Matières colorantes de la série des acridines, par B. A. S. F., p. 158.

2 — Azoïques, p. 158. — Colorant monoazoïque rouge, par A. G. A. F, p. 158. — Perfectionnement dans la préparation de colorants disazoïques, par B. A. S. F., p. 158. — Colorants disazoïques, par Kalle, p. 158. — Nouveaux colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 159. — Nouveaux colorants azoïques et nouveaux produits intermédiaires, par F. F. B., p. 159. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes azoïques, par Sandoz, p. 159. — Préparation d'un nouvel acide acétyldiamidophénolsulfonique et de matières colorantes qui en dérivent, par Cassella, p. 159.

3. — Anthracène, p. 160. — Nouveaux colorants du groupe de l'anthracène, par F. M. L., p. 160. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 160 — Préparation de nouveaux colorants anthracéniques, par F. F. B., p. 160. — Préparation de dérivés halogénés des oxyanthraquinones, par Iljinsky et Wedekind, p. 160. — Nouveaux dérivés anthracéniques, par F. F. B., p. 160. — Colorants anthracéniques, par F. F. B., p. 161.

4. — Indigo, p. 161. — Préparation d'indigo et de produits intermédiaires, par la Société chimique des usines du Rhône, p. 161. — Perfectionnements dans la préparation d'indigos halogénés, par B. A. S. F., p. 161. — Préparation d'indigo et de produits intermédiaires, par F. M. L., p. 161. — Préparation de leucoindigo et d'indigo, par B. A. S. F., p. 162. — Préparation des colorants indigotiques, par F. M. L, p. 162 — Préparation d'indoxyle ou de ses homologues, par F. M. L., p. 162.

5. — Colorants sulfurés, p. 162. — Préparation de colorants sulfurés, par Thompson et Vliès, p. 162. — Préparation de colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 162. — Matières colorantes sulfurées, par Bik, p. 162. — Préparation de colorants bleus contenant du soufre, par Levinstein Limited, p. 162. — Colorants verts contenant du soufre, par Kalle, p. 162. — Préparation de colorants bruns sulfurés, par Kalle, p. 163. — Colorants sulfurés, par Cassella, p. 163. — Préparation de dérivés sulfurés de la métatoluylènediamine, par Cassella, p. 163. — Colorant bleu sulfuré, par Levinstein Limited, p. 163. — Préparation de colorants contenant du soufre, par B. A. S. F., p. 163. — Composés aromatiques et colorants qui en dérivent, par Cassella, p. 163. — Préparation de colorants sulfurés, par Kalle, p. 163. — Production de colorants verts sulfurés, par Kalle, p. 163. — Préparation de matières colorantes par Holliday, Dean et Turner, p. 163. — Colorants bleus contenant du soufre, par B. A. S. F., p. 163. — Préparation de colorants sulfurés, par Holliday, Dean et Turner, p. 164. — Préparation de colorants sulfurés, par Holliday, Dean et Turner, p. 164. — Préparation de matières colorantes sulfurées, par Holliday, Dean et Turner, p. 164. — Préparation de colorants sulfurés, par F. M. L.

p. 164. — Nouveaux colorants sulfurés, par F. M. L., p. 164. — Préparation de chlorooxyphénylamidotolylamine et de colorants sulfurés qui en dérivent, par Cassella, p. 164. — Matière colorante sulfurée directe, par A. G. A. F., p. 164. — Matières colorantes sulfurées, par Geigy, p. 164. — Matières colorantes sulfurées bleu noir, par F. M. L., p. 164. — Préparation de paraamidoxylilparaoxyphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Levinstein et Mensching, p. 165. — Nouvelles matières colorantes jaunes sulfurées, par A. G. A. F., p. 165. — Préparation de colorants, par Œhler, p. 165. — Préparation de produits de condensation des quinonechlorimides avec les amines aromatiques, de leurs leucodérivés et de colorants sulfurés qui en dérivent, par la Société pour l'industrie chimique, p. 165. — Colorants sulfurés dérivés de l'indophénol, par A. G. A. F., p. 165. — Colorants noirs sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique, p. 165. — Préparation de colorants bleus sulfurés, par Sandoz, p. 165. — Nouveaux colorants verts sulfurés, par A. G. A. F., p. 165. — Colorants noirs sulfurés, par la Société anonyme des matières colorantes, de Saint-Denis, p. 166. — Nouveaux colorants sulfurés jaunes, par A. G. A. F., p. 166. — Préparation de colorants sulfurés, par Meyenberg et la Clayton Anilin Cie, p. 166. — Préparation des matières colorantes, par Holliday, Turner et Dean, p. 166. — Colorants jaunes ou orangés sulfurés, par F. M. L., p. 166.

6. — Produits divers, p. 166. — Préparation d'indophénols, par A. G. A. F., p. 166. — Préparation de colorants de la naphtaline, par B. A. S. F., p. 166. — Préparation de laques rouges, par A. G. A. F., p. 167. — Préparation d'acides sulfoniques organiques, par Iljinsky et Wedekind, p. 167. — Nouveaux dérivés des cyanines, par F. M. L., p. 167. — Préparation de composés solubles ou de sels des colorants basiques, par B. A. S. F., p. 167. — Nouveau procédé pour teindre en couleurs d'aniline, par Rowland, p. 167.

C. — *Brevets américains.*

Matières colorantes azoïques, p. 167. — Préparation d'une laque bleu rouge par F. M. L., p. 167. — Matières colorantes azoïques bleues, par Société pour l'industrie chimique, p. 168. — Matière colorante azoïque rouge, par B. A. S. F., p. 168. — Matières colorantes tétrazoïques violettes, par Société pour l'industrie chimique, p. 168.

DÉCEMBRE 1904. — 756e Livraison

Clemens Winkler, p. 877.

Préparation simultanée des chlorates alcalins et du chlorure de zinc par le procédé K.-J. Bayer; par MM. L. Friderich, Ed. Mallet et Ph.-A. Guye, p. 879.

Quelques autres observations sur les bains de galvanostégie; par M. R. Namias, p. 884.

Grande industrie chimique

Méthodes employées à la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres; par M. H.-J. Watson, p. 885.

Préparation du cyanogène par voie humide, d'après Knublauch; par MM. W.-P. Jorissen et J. Rutten, p. 890.

Fabrication des cyanures; par M. L. Grossman, p. 893.

Tannerie

L'analyse des tanins; par M. P. Gulden, p. 895.

Remarques sur l'analyse des matières tannantes; par le Dr Johannes Paessler, p. 897.

Essais sur l'analyse des tanins sans poudre de peau; par M. H. Wisliscenius, p. 899.

Varia

Remarques sur l'analyse de la colle; par M. Arthur Miller, p. 906.

Sur la falsification du café torréfié par addition d'eau et de borax; par M. E. Bertarelli, p. 909.

Académie des Sciences

Séance du 10 octobre, p. 911. M. Moissan et son édition anglaise du « Four électrique ». — *Séance du 17 octobre*, p. 913. — *Séance du 21 octobre*, p. 916. — *Séance du 31 octobre*, p. 918.

Nécrologie

Duvilliers et **Lobry de Bruyn**, p. 920.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

Boissons. — Vins. — Bière. — Alcool. — Ether, p. 169. — Fabrication de colle végéto animale, par Kowachiche, p. 169. — Procédé pour l'imprégnation ignifuge et antiputride du bois, par Beaulieu Marconnay, p. 169. — Procédé de conservation des bois, par Reschel, p. 169. — Procédé pour la préparation de dissolutions limpides de caséine, par Horn, p. 169. — Procédé pour séparer les nœuds des bois coupés, par Raison Sociale Zellstoffabrik Waldhof, p. 169. — Procédé pour la fabrication de colle végétale, par Virsreisel, p. 169. — Procédé de clarification, par Société Brunon et Rothé, p. 169. — Composition pour faire les joints hermétiques des boites de conserves et dans certains cas pour revêtir l'intérieur des dites boites, par Société Le Goupil, p. 169. — Procédé pour le séchage rapide du bois, par Société Anonyme le Tenaillage, p 169. — Procédé de stérilisation des eaux et autres liquides par filtration à travers un lit oxydant à base de manganate, de baryum spécial facilement attaquable, par Gambier, Tixier et Adnet, p. 169. — Procédé de ramollissement des grains, par Lapp, p. 170. — Produit destiné à la dénaturation de l'alcool, par Société Verrieux, p. 170. — Procédé d'épuration de liqueurs alcooliques brutes, par Nighton p. 170. — Procédé de brassage pour du malt des grains bruts et leurs dérivés décomposés en gruau, farine et bâles, par Kubessa, p. 170. — Procédé de transformation du petit lait en vinaigre, par Barbier, p. 170. — Procédé pour l'obtention industrielle de l'alcool absolu, par Sungé, p. 170. — Procédé d'épuration des liquides alcooliques, par Verbièse et Darras, p, 170.

Engrais, p. 170. — Préparation d'une bouillie anticryptogamique à base de sulfate de cuivre, de carbonate de sodium et de sulfate de chaux, par Petit, p. 170. — Procédé de traitement des craies et argiles phosphatées en vue d'en augmenter le titre et le rendement en supprimant le blutage, par Bourgeois de Mercey, p. 170. — Verdet adhérent pour le traitement des maladies des plantes, par Société Simonot et Cie, p. 170. — Procédé nouveau de traitement des vinasses de distillerie ou des eaux de sucraterie permettant d'obtenir un produit azoté organique de fa-

cile dissociation, par Vasseur, p. 170. — Fabrication d'un agent de destruction du phylloxera, par Seak et Schünemann, p. 171. — Bouillie insecticide à base d'aloès, par Calvet-Pinet, p. 171. — Poudre pour la destruction des plantes nuisibles, par Matheron, p. 171. — Fabrication de superphosphate au moyen de bisulfate de sodium, par Fournier, p. 171.

Sucre. — Procédé d'épuration des dissolutions ou autres, par Delavierre, p. 171. — Procédé de raffinage du sucre par coulée à froid et cristallisation par égouttement. par Caille, p. 171. — Procédé pour la production de sirop de racines cuites et pour l'épuration des liquides sucrés provenant des betteraves et cannes à sucre, acides, mélasses et égoûts de sucrerie par Raison Commerciale Mertens, p. 171. — Procédé pour l'obtention au premier jet de raffiné dans le raffinage des sucres, par Société nouvelle de la raffinerie d'Aubervilliers, p. 171. — Fabrication et raffinage du sucre par barbottage et émulsion de l'air atmosphérique chaud ou froid, par Prince, p 171. — Nouveau procédé d'épuration des jus et sirops sucrés, par Société Agricole d'Exploitation des Etablissements Jaluzot et Cie, p. 172. — Procédé pour préparer les betteraxes de manière à obtenir par un procédé quelconque un jus d'un haut degré de pureté, par Dziengelowski, p. 172. — Procédé et appareils pour l'épuration des jus sucrés, par De Castro, p. 172. — Production de glucose au moyen de la betterave, par Debayser, p. 172. — Procédé de diffusion, par Lewicki, p. 172. — Procédé pour obtenir des jus de sucre de betteravc à un degré de pureté élevé, par Friedrich, p. 172. — Procédé pour l'élimination des éléments constitutifs du sulfate de chaux dans ses solutions et particulièrement dans ces jus, sirops et autres produits de sucrerie et de raffinerie, par Weisberg, p. 172. — Procédé de fabrication de produits analogues, par Winter, p. 172.

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1904 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

A

Académie des Sciences

Séance du 2 novembre. . . .	1903,	I	page	68
» 9 novembre. . . .	»	I	»	70
» 16 novembre. . . .	»	I	»	71
» 23 novembre. . . .	»	I	»	73
» 30 novembre. . . .	»	I	»	76
» 7 décembre	»	II	»	151
» 14 décembre , . . .	»	II	»	153
» 21 décembre	»	II	»	156
» 28 décembre	»	II	»	157
» 4 janvier.	1904,	III	»	228
» 11 janvier.	»	III	»	230
» 18 janvier.	»	III	»	231
» 25 janvier.	»	III	»	234
» 1er février	»	III	»	236
» 8 février	»	IV	»	309
» 15 février	»	IV		311
» 22 février	»	IV	»	312
» 29 février	»	IV	»	315
» 7 mars	»	IV	»	317
» 14 mars	»	V	»	395
» 21 mars	»	V	»	397
» 28 mars	»	V	»	399
» 5 avril.	»	VI	»	466
» 11 avril.	»	VI	»	467
» 18 avril.	»	VI	»	469
» 25 avril.	»	VI	»	473
» 2 mai	»	VII	»	542
» 9 mai	»	VII	»	544
» 16 mai	»	VII	»	546
» 24 mai	»	VII	»	548
» 30 mai	»	VII	»	550
» 6 juin	»	VIII	»	624
» 13 juin	»	VIII	»	627
» 20 juin	»	VIII	»	630
» 27 juin	»	VIII	»	633
» 4 juillet	»	IX	»	706
» 11 juillet	»	IX	»	709
» 18 juillet	»	IX	»	711

Les mesures calorimétriques de M. M. Berthelot.

Séance du 25 juillet	1904,	IX	page	713
» 1er août.	»	X	»	790
» 8 août.	»	X	»	791
» 16 août.	»	X	»	792
» 22 août.	»	X	»	793
» 29 août.	»	X	»	793
» 5 septembre. . . .	»	X	»	794
» 12 septembre. . . .	»	XI	»	871
» 19 septembre. . . .	»	XI	»	871
» 26 septembre. . . .	»	XI	»	873
» 8 octobre.	»	XI	»	875
Séance du 10 octobre.	1904,	XII	page	911

M. Moissan et son édition anglaise du « Four électrique »

Séance du 17 octobre.	1904,	XII	page	913
» 21 octobre.	»	XII	»	916
» 31 octobre.	»	XII	»	918

Académie des sciences. — Distribution des prix ; II, p. 156. — Etat de l'Académie des sciences au 1er janvier 1904 ; III, p. 228.

Acide abiétique. — Sur la constitution de l'acide abiétique ; par MM. Tschirch et Studer ; VIII, p. 590.

Acides méthylcinnamiques — Sur deux acides β-méthylcinnamiques isomères ; par M. Tiffeneau ; VI, p. 472.

Acide oxalacétique. — Sur l'acide oxalacétique ; par M. L. J. Simon ; I, p. 75.

Acide sulfurique. — L'état actuel de l'industrie de l'acide sulfurique ; par M. G. Lunge ; V, p. 366. — Sur la concentration de l'acide sulfurique ; par MM. E. Hartmann et F. Benker ; V, p. 369. — Sur la concentration de l'acide sulfurique ; par M. Kessler ; VIII, p. 557. — Sur les progrès effectués dans la fabrication de l'acide sulfurique et leurs résultats ; conférence de M. O. Guttmann ; X, p. 769. — Méthodes employées à la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres ; par M. H. J. Watson ; XII, p. 885.

Acide vanadique. — Réactions colorées de l'acide vanadique et de l'éthénol ; par M. C. Matignon ; III, p. 230.

Aciers. — Les modes de déformation et de rupture des fers et des aciers doux ; par MM. F. Osmond, Ch. Frémont et G. Cartaud ; I, p. 74. — Sur la constitution et la propriété des aciers au silicium ; par M. L. Guillet ; II, p. 155. — Sur la constitution et les propriétés des aciers au vanadium ; par M. L. Guillet ; IV, p. 330. — Extension du procédé Talbot pour la fabrication continue de l'acier ; VI, p. 452. — L'industrie de l'acier Martin dans la Grande-Bretagne ; VI, p. 459. — Nouvelles recherches sur les aciers au vanadium ; par M. L. Guillet ; X, p. 792. — Propriétés et constitution des aciers au chrome ; par M L. Guillet ; X, p. 792. — Constitution et propriétés des aciers au tungstène ; par M. L. Guillet ; XI, p 874. — Propriétés et constitution des aciers au molybdène ; par M. L. Guillet ; XI, p. 876.

Adrénaline — Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline ; par M. G. Bertrand ; XI, p. 872.

Alun. — Sur la fabrication de l'alun et du sulfate d'alumine à partir de l'alunite de Bergeszasz (Hongrie) ; par M. F. Frögler ; V. p. 373.

Amiante palladiée. — La combustion fractionnée des gaz au moyen de l'amiante palladiée, par M. O. Brunch ; V, p. 386.

Amylase, — Sur l'amylase ; par le Dr J. Effront ; VIII, p. 561.

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1904. — I. Janvier, liv. 745. — II. Février, liv. 746. — III. Mars, livr. 747. — IV. Avril, liv. 748. — V. Mai, liv. 749. — VI. Juin, liv. 750. — VII. Juillet, liv. 751. — VIII. Août, liv. 752. — IX. Septembre, liv. 753. — X. Octobre, liv. 754. — XI. Novembre, liv. 755. — XII. Décembre, liv. 756.

Analyse des eaux. — Sur l'emploi de la solution d'oléate de potassium pour la détermination de la dureté des eaux ; par M. L. Winkler ; V, p. 391.

Analyse des gaz. — Nouveau procédé pour la détermination quantitative de la poussière dans les gaz ; par M. L. Martius ; I, p. 54.

Anhydride sulfurique. — Contribution à la préparation par voie catalytique de l'anhydride sulfurique ; par MM. G. Lunge et K. Reinhardt ; X, p. 779.

Arsenic. — Alcoylation systématique de l'arsenic, par M. V. Auger ; I, p. 77.

Arséniure de cadmium. — Sur un arséniure de cadmium ; par M. A. Granger ; IV, p. 316.

B

Beurre. — Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses diverses formes commerciales ; par MM. A. Müntz et H. Coudon ; VII, p. 530.

Borate de manganèse. — Le borate de protoxyde de manganèse ; par MM. Endemann et Paisley ; IX, p. 700.

C

Café torréfié. — Sur la falsification du café torréfié par addition d'eau et de borax ; par M. E. Bertarelli ; XII, p. 909.

Caoutchouc. — III, p. 201 ; XI, p. 834.

Caoutchouc — Sur les diverses sortes de caoutchouc ; par M. C. Harries ; III, p. 201. — Sur l'analyse des caoutchoucs manufacturés ; par M. C. O. Weber ; III, p. 203. — Sur la chimie du caoutchouc ; par M. C. O. Weber ; III, p. 205. — Sur les nouvelles méthodes d'analyse du caoutchouc, en particulier du caoutchouc brut ; par M. G. Fendler-Steglitz ; XI, p. 834. — Sur la décomposition du caoutchouc para au moyen de l'ozone ; par M. C. Harries ; XI, p. 838. — Causes d'erreurs dans l'évaluation de la valeur industrielle des caoutchoucs bruts ; XI, p 840.

Carbonate de phényle. — Chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode ; par M. E. Barral ; VI, p. 469. — Chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine ; par M. E. Barral ; VI, p. 471.

Carbure de calcium. — Quelques documents sur l'histoire du carbure de calcium ; à propos d'une réclamation de M. Bullier ; VI, p. 401. — Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium ; par M. Bullier ; VI, p. 468.

Chimie agricole. — II, p. 133.

Chimie analytique appliquée. — V, p. 384 ; VII, p. 489 ; XI, p. 841.

Ciment. — Théorie de la constitution du ciment ; par M. E. H. Kanter ; IV, p. 283. — La constitution des ciments hydrauliques ; par MM. S.-B. Newberry et Melville Schmidt ; IV, p. 285. — Le silicate tricalcique dans le ciment de Portland ; par M. A. Meyer ; IV, p. 293.

Cire. — Sur la cire d'abeilles portugaise ; par M. H. Mastbaum ; IX, p. 701.

Colle. — Remarques sur l'analyse de la colle ; par M. Arthur Miller ; XII, p. 906.

Colloïdes. — Quelques points de vue nouveaux relatifs à la théorie des colloïdes ; par M. E. Jordis ; XI, p. 797.

Colophane. — Sur la résine du pinus silvestris (résine de Finlande) ; par MM. A. Tschirch et B. Niederstadt ; VI, p. 424. — Sur la résine du picéa vulgaris (résine de Transylvanie) ; par MM. A. Tschirch et A. Koch ; VI, p. 429. — Sur la résine du pinus palustris müll (résine d'Amérique) ; par MM. A. Tschirch et Fr. Koritschoner ; VI, p. 434. — Sur la colophane d'Amérique ; par MM. Tschirch et Studer ; VIII, p. 578. — Etude de la colophane ; par M. le D[r] W. Fahrion ; VIII, p. 599.

Corps gras. — VII, p. 503.

Corps gras. — Contribution à l'étude du dédoublement fermentatif des graisses, des huiles et des éthers ; par MM. K. Braun et E. Behrendt ; VII, p. 514. — Influence de la présence de différentes matières albuminoïdes sur les corps gras ; par MM. F. Fastrovitch et F. Usler ; VII, p. 529.

Correspondance. — A propos de M. Marcelin Berthelot ; I, p. 160.

Couleurs de grand feu. — Sur de nouvelles couleurs jaunes de grand feu ; par M. T. Hertwig ; IV, p. 282.

Courants alternatifs. — Remarques sur l'emploi des courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'ils déterminent ; par M. Berthelot ; VII, p. 544.

Cuir. — La théorie de la formation du cuir ; par M. W. Fahrion ; II, p. 112.

Cyanogène — Recherches sur le cyanogène ; solubilité et polymérisation ; par M. Berthelot ; VIII, p. 633. — Etudes thermochimiques de la dissolution et la polymérisation du cyanogène ; par M. Berthelot ; IX, p 709. — Expériences sur l'oxydation lente du cyanogène et des cyanures ; par M. Berthelot ; IX, p. 711. — Préparation du cyanogène par voie humide d'après Knublauch ; par MM. W. P, Jorissen et J. Rutten ; XII, p. 890.

Cyanures. — Fabrication des cyanures ; par M. L. Grossmann ; XII, p. 909.

D

Diphénylamine. — Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine ; par MM. L. Vignon et A. Simonet ; VII, p. 543.

Dissociation électrolytique.— La théorie de la dissociation électrolytique ; par MM. Roloff ; IX, p. 641.

Dosage de l'azote. — Méthode pour le dosage de l'azote ammoniacal et protéique dans l'eau ; par M. J. Effront ; IX, p. 699.

E

Eclairage. — II, p. 125.

Electrolyse. — Recherches sur la résistance des anodes en platine iridié employées dans l'électrolyse des chlorures alcalins ; par M. P. Denso ; II, p. 149. —

Sur l'électrolyse du chlorure de calcium ; par M. Moissan ; VII, p. 546.
Energie thermochimique. — Sur la transformation de l'énergie thermochimique en énergie voltaïque ou force électromotrice ; par M. D. Tommasi ; VI, p. 422

Essences. Parfums. — III, p. 214.
Essence d'acore. — Sur les parties constitutives de l'essence d'acore ; par MM. Thoms et R. Beckstrœm ; III, p. 214.
Essence de rue. — Sur l'essence de rue allemande et sur la transposition de la méthylnonylcétoxime ; par M. J. Houben ; III, p. 218.
Essence de tubéreuse. — Sur l'essence de tubéreuse et son développement au cours de l'enfleurage ; par M. A. Hesse ; III, p. 221.
Estragol. — Synthèse de l'estragol et de dérivés aromatiques à chaîne non saturée ; par MM. Tiffeneau ; X, p. 794.
Etain. — Sur la présence de l'étain dans le département de la Lozère ; par M. Guédras ; VII, p. 544.
Ethers dicétobutyriques. — Réactions des éthers α-β-dicétobutyriques. Action de la phénylhydrazine ; par MM. Bouveault et Wahl ; IX, p. 710.

Explosifs. — I, p. 57 ; X, p. 749.
Explosifs. — Contribution à l'étude des nitrocelluloses ; par M. G. Lunge ; I, p. 57. — Sur l'explosibilité de sept corps nitrés ; par M. Will ; I, p 62. — Sur l'explosibilité de la dinitro et de la trinitronaphtaline ; par M. Will ; I, p. 59. — Nouvel essai pour les poudres à la nitrocellulose ; par M. A. Sy ; I, p. 64. — Un appareil ponr l'analyse des phénomènes chimiques produisant un dégagement gazeux et son application à l'étude de la décomposition progressive des nitrocelluloses ; par M. A. Mittasch ; X, p. 749. — Nouveautés dans le domaine des produits explosifs et d'inflammation ; par M. le général Hess ; X, p. 755. — Observations sur le coton et le coton nitré ; conférence de M. de Mosenthal ; X, p. 759.

F

Fer. — Sur la présence du calcium et du magnésium dans le fer ; par M. A. Ledebur ; I, p. 52.

Fermentations. — IX, p. 678.
Fermentations. — Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination (malt) ; par M. F. Weis ; III, p. 161. — Expériences sur l'enzyme protéolytique du malt ; par M. Schidrowitz ; III, p. 184. — Sur la dissolution des matières azotées du malt ; par M. L. Pierre ; III, p. 190.
Four électrique. — Le Four électrique ; par M. Moissan ; XII, p. 911.

G

Galvanostégie. — Sur la composition de quelques bains pour la galvanostégie ; par M. R. Namias ; VII, p. 487. — Quelques autres observations sur les bains de galvanostégie ; par M. R. Namias ; XII, p. 884.
Gaz naturel. — Sur le gaz naturel de Wels ; par M. O. Stephani ; II, p. 131.
Glycérine. — Quelques observations sur l'analyse des glycérines ; par M. Taurel ; VIII, p. 574.
Glycols. — Sur la transformation des α-glycols primaires en aldéhydes correspondants ; par M. M. Tiffeneau ; II, p. 158.
Goudron. — Détermination de l'eau dans le goudron ; par M. J. Becker ; II, p. 125.

Grande industrie chimique. — V, p. 366 ; X, p. 769, XII, p. 885.
Gutta-percha. — Sur les propriétés chimiques de la gutta-percha ; par M. W. Ramsay, miss H. Chick et F. Collingridge ; III, p. 207.

H

Huiles. — Thermooléomètre ; appareil pour découvrir les adultérations des huiles d'olive et autres huiles végétales et animales ; par M. le Dr M. Tortelli ; XI, p. 825. — Les huiles d'olive et leurs substituts ; par MM. L. M. Tolman et L.-S. Munson ; VII, p. 503. — Une modification du procédé Babcock-Blasdale pour l'essai des huiles d'olive ; par M. H. Abraham ; VII, p. 506. — La viscosité de la solution de savon comme facteur dans les analyses d'huile ; par MM. H.-C. Sherman et H Abraham ; VII, p. 508. — L'origine et la nature de l'acide libre qui se forme dans la réaction de Hübl avec les composés non saturés ; par M. H. Jugle ; VII, p. 510.
Huile de pieds de bœuf. — Huile de pieds de bœuf ; par MM. J.-H. Coste et E.-T. Shelbourn ; VII, p. 522.
Huile de coton. — Indices d'iode de l'huile de coton, de l'huile d'arachides et de quelques autres huiles et graisses ; par M. J.-J.-A. Wifs ; VII, p. 526.

I

Insecticides. — Quelques observations relatives à l'action des vapeurs des composés hydrocarbonés sur les microbes, animaux et sur les insectes, et un rôle antiseptique des agents oxydants oxydables ; par M. Berthelot ; II, p. 151.
Iodates de cuivre. — Sur quelques iodates de cuivre cristallisés ; par MM. Granger et de Schulten ; IX, p. 712.

L

Lait. — La conservation du lait par l'eau oxygénée ; par M. A. Renard ; I, p. 39 — De la détermination des corps gras dans le lait ; par M. G. Quesneville ; X, p. 717.
Lécithine. — Sur la présence de la lécithine dans les pépins de raisins et dans les vins ; par MM. J. Weirich et G. Ortlieb ; III, p. 197. — Sur la présence de la lécithine dans les vins ; par M. A. Rosenstiehl ; VII, p. 485.
Lipase. — Sur la lipase et la reversibilité de son action ; par MM. Kostle et Lœwenhart ; IX, p. 691.

Lumière. — Nouvelles considérations sur la théorie élastique de la lumière. A propos d'un récent ouvrage de M H. Chipart ; par M. G. Quesneville ; IV. p. 299. — Effets chimiques de la lumière : action de l'acide chlorhydrique sur la platine et sur l'or ; par M. Berthelot ; VII, p. 550.

M

Matériaux réfractaires. — Sur la résistance de matériaux réfractaires employés en métallurgie ; par B. Osann ; XI, p. 859. — Produits réfractaires ; par M. A. Lodin ; XI, p. 864.

Matières colorantes. — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture, par M. F. Reverdin ; I, p. 33 ; IV, p. 244 ; VIII, p. 566 ; XI, p. 819. — Méthode d'analyse spectroscopique des matières colorantes ; par M. J. Formanek ; III, p. 194.

Mercerisage. — Etudes sur l'industrie du mercerisage ; par M. F. G. Beltzer ; X, p. 732.

Métallurgie. — I, p. 41 ; IV, p. 256 ; VI, p. 444 ; VIII, p. 602.

Métallurgie. — La grosse métallurgie à l'exposition de 1900 ; par M. A. Lodin ; I, p. 41 ; IV, p. 256 ; VIII, p. 602. — L'exposition de l'industrie et des métiers à Düsseldorf en 1902 ; par M. Everts ; II, p. 145. — Emploi des minerais de fer magnétiques pauvres en phosphore ; par P. R. M. R ; IV, p. 276. — La grosse métallurgie à l'exposition de 1900 ; par M. A. Lodin ; VI, p. 444. — La métallurgie à l'exposition de Düsseldorf en 1902 ; par M. Beckert ; VIII, p. 615.

Métaux colloïdaux. — Sur les métaux colloïdaux et sur quelques autres colloïdes inorganiques ; par M. F. Bock ; VI, p. 460.

Migration phénylique. — Sur la migration phénylique ; par M. M. Tiffeneau ; II, p. 153.

Monument Pasteur. — L'inauguration du monument Pasteur et M. M. Berthelot ; IX, p. 637 ; X, p. 731.

N

Nécrologie, — Duclaux ; Sarrau ; Marey ; Williamson ; VI, p. 475. — Clemens Winkler ; XII, p. 877. — Duvillier et Lobry de Bruyn ; XII, p. 920.

Nérol. — Sur la présence du nérol, nouvel alcool terpénique non saturé, dans les huiles essentielles ; par M. M. v. Soden et O. Zeitschel ; III, p. 225. — Notice sur le nérol ; par MM. H v. Soden et W. Treff : III, p. 227.

Nickelage. — Sur les bains de nickelage ; par M. A. Grésil ; IX, p. 675.

O

Odeurs. — Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations ; par M. Berthelot ; VII, p. 548.

Ozone. — Méthode pratique du dosage de l'ozone ; par M. O. Brunck ; V, p. 384.

P

Phosphates. — Sur l'extraction des phosphates de chaux insolubles par les solutions de citrate d'ammonium ; par MM. K. Zulkowski et F. Cedivoda ; II, p. 133.

Phosphates métalliques. — De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques ; combinaisons (carbonophosphates) ou dissolution ; applications diverses ; par le Dr A. Barillé ; IX, p. 704.

Photographie. — Revue de photographie ; par M. A. Granger ; V, p. 331. — Sur la constitution des substances réductrices susceptibles de développer l'image latente sans être additionnées d'alcali ; par M. M. A. L. Lumière et Seyewetz ; V, p. 341. — Sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre ; par MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz ; V, p. 343. — Sur l'altération à l'air du sulfite de soude cristallisé ; par MM. A L. Lumière et A. Seyewetz ; V, p. 347. — Sur le développement en pleine lumière, ; par MM. A. L. Lumière et A. Seyewetz; V, p. 351. — Sur l'influence des conditions hygrométriques de l'atmosphère dans la fabrication du papier photographique ; par M. L. Backeland ; V, p. 355. — L'industrie photochimique des Etats-Unis ; par M L. Backeland ; V, p. 359. — Bromure d'argent centrifugé par les émulsions de bromure ; par M. L. Backeland ; V, p. 362. — Sur une nouvelle méthode d'obtention de photographies en couleurs ; par MM. A. et L. Lumière ; VII, p. 551. — Sur un procédé de développement photographique conduisant à l'obtention d'images à grains fins ; par MM. A et L. Lumière et A. Seyewetz ; XI, p. 831. — Sur une nouvelle méthode d'obtention de la photographie des couleurs ; par MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz ; XI, p. 832

Plantes. — Recherches sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur dessiccation spontanée ; par M. Berthelot ; III, p. 229. — Recherches sur les échanges gazeux entre l'atmosphère et les plantes séparées de leur racine et maintenues dans l'obscurité ; par M. Berthelot ; IV, p. 317.

Procédés analytiques. — Dosage du perchlorate de sodium dans un nitrate de sodium commercial ; par M. H. Lemaître ; IV, p. 253. — Sur le dosage iodométrique du fer à l'état ferrique ; par MM. R. Namias et L. Carcano ; IV, p. 254. — Séparation du chrome et du vanadium ; par M. P. Nicolardot ; V, p. 399. — Le paranitrophénol comme indicateur ; par MM. A. Goldberg et K. Naumann ; V, p. 388. — Sur la détermination du carbone dans la pyrite ; par MM. F. P. Treadwell et A. A. Koch ; V, p. 393. — L'emploi de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires des forges ; par M. R. Fried ; VII, p. 489. — Sur le titrage de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine, par M. J. Muller ; VII, p. 493. — Sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine ; par M. F. Raschig ; VII, p. 495. — Action du permanganate de potassium sur l'indigo par rapport à la détermination des nitrates par la méthode au carmin d'indigo ; par MM. W. R. Lang et W. M. Wilkie ; VII, p. 499. — De l'emploi du tétroxalate de potassium dans les titrages ; VII, p. 500. — Recherche qualitative des bromures, des iodures et des bicarbonates par un procédé simple ; par F. Mollwo Perkin ; VII, p. 501. — Sur la détermination de l'acide phosphorique des scories Thomas soluble dans l'acide citrique ; par

M. R. Sorge; XI, p. 841. — Sur la détermination de l'acide carbonique en présence de chlore en particulier dans le chlore électrolytique; par MM. Schlötter; XI, p. 844. — Procédé de dosage rapide des halogènes dans les corps organiques au moyen du peroxyde de sodium; par M. P. Pringsheim; XI, p. 844. — Sur quelques métaux carburés et siliciés et sur une méthode générale de détermination du carbone dans les métaux; par M. W. Hempel; XI, p. 845. — Nouvelle méthode de dosage de l'alcool méthylique dans la formaldéhyde; par MM. R. Guehm et F. Kaufler; XI, p. 852. — Détermination quantitative du phosphore et de l'azote dans les combinaisons organiques au moyen du peroxyde de sodium; par M. F. von Konek; XI, p. 854. — La méthode au peroxyde de sodium et à la baryte, un procédé simple pour le dosage du carbone des substances organiques, en particulier de celles qui sont difficiles à brûler ou explosives; par M. F. von Konek; XI, p. 855. — Le peroxyde de sodium dans l'analyse organique qualitative. Une méthode simple pour remplacer l'analyse de l'azote suivant Lassaigne; par M. F. von Konek; XI, p. 857.

R

Radioactivité. — II, p. 81.

Radioactivité. — Matières radioactives, atomes et électrons, par M. le Dr P. Köthner; II, p. 82. — Expériences sur la radioactivité et sur l'obtention de l'hélium au moyen du radium; par MM. W. Ramsay et F. Soddy; II, p. 104. — Recherches récentes sur la radioactivité, par M. P. Curie; II, p. 107. — Une crise dans la science; par M. A. Naquet; V, p. 321. — Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides; par MM. Curie et Danne; V, p. 396. — Loi de disparition de l'activité induite par le radium après chauffage des corps activés; par MM. Curie et Danne; V, p. 397. — Radioactivité et matière; par M. C. Winkler; VII, p. 481. — Emanation du radium, ses propriétés et ses changements; par Sir William Ramsay; VIII, p. 624. — Sur l'émission suivant la normale de rayons N et de rayons N_1; par M. Bichat; VIII; p. 625. — Sur l'émission des rayons N et N_1 par les corps cristallisés; par M. Bichat; VIII, p. 625. — Sur l'anesthésie des métaux; par M. J. Becquerel; VIII, p. 626. — Sur l'actinium; par M. A. Debierne; XI, p. 876.

Recherches électrochimiques. — Sur les forces électromotrices résultant du contact et de l'action réciproque des liquides; par M. Berthelot; II, p. 151. — A propos des recherches sur l'électrochimie de M. Berthelot; par M. Danneel; IV, p. 250.

Réfrigérants. — Nouveaux réfrigérants et nouvelles colonnes à rectifier; par M. H. Vigreux; IX, p. 676.

Résines. — VI, p. 424; VIII, p. 578.

Rétène. — Production de rétène à partir de l'acide abiétique; par M. A. Vesterberg; VI, p. 443.

Rosanilines. — Nomenclature des rosanilines; par M. J. Schmidlin; XI, p. 872. — Tétraoxycyclohexanerosanilines, nouvelle catégorie de dérivés organiques; par M. J. Schmidlin; XI, p. 873. — Carbinosels et cyclohexanerosanilines, phénomènes de ces décolorations; par M. J. Schmidlin; XI, p. 874. — Comparaison thermochimique entre rosanilines et leucanilines; par M. J. Schmidlin; XI, p. 876. — La constitution de sels de rosanilines et le mécanisme de leur formation; par M. G. Schmidlin; XII, p. 914.

S

Saccharine. — Recherche de la saccharine dans le vin et la bière lorsque ces liquides ne contiennent pas d'acide salicylique; par M. F. Wirthle; VI, p. 465.

Silicium. — Sur la forme du silicium dans le fer; I, p. 56.

Société industrielle de Mulhouse

Procès-verbaux des séances du comité de chimie

Séance du 11 novembre. . . .	1903, I	page	79
» 9 décembre	» III	»	239
» 12 janvier.	1904, III	»	239
Séance extraordinaire du 25 janvier	» IV	»	319
Séance du 3 février.	» IV	»	319
» 2 mars	» IV	»	320
» 6 avril	» VII	»	553
» 1er mai	» VII	»	555
» 1er juin.	» IX	»	715

Société industrielle de Rouen

Séance du 11 mars	1904, VII	page	556
» 15 avril	» VIII	»	635
» 13 mai	» IX	»	716
» 10 juin	» X	»	795
» 8 juillet	» X	»	795
» 12 août.	» X	»	796
» 9 septembre. . .	» XI	»	876

Sucres. — Etudes sur la diffusion en pratique; par M. Andrlik; IX, p. 678. — Etudes sur la saturation des jus sucrés en pratique; par M. Andrlik; IX, p. 684.

Sulfure d'antimoine. — Sur la chaleur de transformation du sulfure noir cristallisé d'antimoine en sulfure orangé précipité; par M. Berthelot; IX, p. 709.

Synthèse de l'alcool. — Une légende. Nouvelle contribution à l'histoire de la synthèse de l'alcool. A propos d'une revendication de M. Marcelin Berthelot; par M. Laurent Naudin; I, p. 5.

T

Tannerie. — II, p. 112. — XII, p. 895.

Tanins. — L'analyse des tanins; par M. P. Gulden; XII, p. 895. — Remarques sur l'analyse des matières tannantes; par le Dr Johannes Paessler; XII, p. 897. — Essais sur l'analyse des tanins sans poudre de peau; par M. H. Wisliscenius; XII, p. 899.

Terres rares. — Sur une séparation rigoureuse dans la série des terres rares; par MM. Urbain et Lacombe; I, p. 72.

V

Vanadium. — Extraction du vanadium du vanadate de plomb naturel et fabrication de quelques alliages de ce métal ; par M. M. Herrenschmidt ; XII, p. 917.

Vernis. — Essais sur les vernis ; par M. A. Tixier ; VI, p. 413.

Verrerie. — *Céramique. — Ciment.* — IV, p. 279 ; XI, p. 859.

Verres. — Fabrication du verre d'aventurine vert, bleu et rouge ; par M. Alexander ; IV, p. 279.

Vin. — Recherche de l'alun dans le vin ; par M. F. Lapresti ; IX, p. 705.

Z

Zinc. — Préparation simultanée des chlorates alcalins et du chlorure de zinc par le procédé K. J. Bayer ; par MM. L. Friderich, Ed. Mallet et Ph. A. Guye ; XII, p. 879.

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

A

Abbeg (M. R.). — Svante Arrhénius ; IV, p. 241.

Abraham (H.). — Une modification du procédé Balcock-Blasdale pour l'essai des huiles d'olive ; VII, p. 506.

Alexander. — Fabrication du verre d'aventurine vert, bleu et rouge ; IV, p. 279.

Andrlik. — Etudes sur la diffusion en pratique ; IX, p. 678. — Etudes sur la saturation des jus sucrés en pratique ; IX, p. 684.

Auger (V.). — Alcoylation systématique de l'arsenic ; I, p. 77.

B

Backeland (L.). — Sur l'influence des conditions hygrométriques de l'atmosphère dans la fabrication du papier photographique ; V, p. 355. — L'industrie photochimique des Etats-Unis ; V, p. 359. — Bromure d'argent centrifugé pour les émulsions de bromure ; V, p. 362.

Barillé (Dr A.). — De l'action de l'acide carbonique sous pression sur les phosphates métalliques. — Combinaisons (carbonophosphates) ou dissolution. — Applications diverses ; IX, p. 704.

Barral (E.). — Chloruration du carbonate de phényle en présence de l'iode ; VI, p. 469. — Chloruration du carbonate de phényle en présence du chlorure d'antimoine ; VI, p. 471.

Becker (J.). — Détermination de l'eau dans le goudron ; II, p, 125.

Beckert (Th.). — La métallurgie à l'Exposition de Düsseldorf en 1902 ; VIII, p. 615.

Becquerel (J.). — Sur l'anesthésie des métaux ; VIII, p. 626.

Beltzer (F. J. G.). — Etudes sur l'industrie du mercerisage ; X, p. 732.

Bertarelli (E.). — Sur la falsification du café torréfié par addition d'eau et de borax ; XII, p. 909.

Berthelot. — Quelques observations relatives à l'action des vapeurs des composés hydrocarbonés sur les microbes animaux et sur les insectes, et un rôle antiseptique des agents oxydants oxydables ; II, p. 151. — Sur les forces électromotrices résultant du contact et de l'action réciproque des liquides, II, p. 151. — Recherches sur l'émission de la vapeur d'eau par les plantes et sur leur dessiccation spontanée ; III, p. 229 — Recherches sur les échanges gazeux entre l'atmosphère et les plantes séparées de leur racine et maintenues dans l'obscurité ; IV, p. 317. — Remarques sur l'emploi des courants alternatifs en chimie et sur la théorie des réactions qu'ils déterminent ; VII, p. 544. — Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations ; VII, p. 548. — Effets chimiques de la lumière ; action de l'acide chlorhydrique sur le platine et sur l'or ; VII, p. 550. — Recherches sur le cyanogène ; solubilité et polymérisation ; VIII, p. 633. — Etudes thermochimiques de la dissolution et la polymérisation du cyanogène ; IX, p. 709. — Sur la chaleur de transformation du sulfure noir cristallisé d'antimoine en sulfure orangé précipité ; IX, p. 709. — Expériences sur l'oxydation lente du cyanogène et des cyanures ; les mesures calorimétriques de M. Berthelot, IX, p. 711.

Bertrand (G.). — Sur la composition chimique et la formule de l'adrénaline ; XI, p. 872.

Bichat. — Sur l'émission suivant la normale de rayons N et de rayons N_1 ; VIII ; p. 625. — Sur l'émission des rayons N et N_1 par les corps cristallisés ; VIII, p. 625.

Bock (F.). — Sur les métaux colloïdaux et sur quelques autres colloïdes inorganiques ; VI, p. 460.

Bouveault et **Wahl.** — Réactions des éthers α-β-dicétobutyriques. Action de la phényldrazine ; IX, p. 710.

Braun (K.) et **Behrendt** (E.). — Contribution à l'étude du dédoublement fermentatif des graisses, des huiles et des éthers ; VII, p. 514.

Brunck (O.). — Méthode pratique du dosage de l'ozone ; V, p. 384. — La combustion fractionnée des gaz au moyen de l'amiante palladiée ; V, p. 386.

Bullier. — Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium ; VI, p. 468.

C

Coste (J. H.) et **Shelbourn** (E. T.). — Huile de pieds de bœuf ; VII, p. 522.

Curie (P.). — Recherches récentes sur la radioactivité, II, p. 107.

Curie et **Danne.** — Sur la disparition de la radioactivité induite par le radium sur les corps solides ; V, p. 396. — Loi de disparition de l'activité induite par le radium après chauffage des corps activés ; V, p. 397.

D

Danneel. — A propos des recherches sur l'électrochimie de M. Berthelot ; IV, p. 250.

Debierne (A.). — Sur l'actinium ; XI, p. 876.

Denso (P.). — Recherches sur la résistance des anodes en platine iridié employées dans l'électrolyse des chlorures alcalins ; II, p. 149.

E

Effront (J.). — Méthode pour le dosage de l'azote ammoniacal et protéique dans l'eau ; IX, p. 669.

Endemann et **Paisley.** — Le borate de protoxyde de manganèse ; IX, p. 700.

Everts. — L'exposition de l'Industrie et des métiers à Düsseldorf en 1902 ; II, p. 145.

F

Fahrion (Dr W.).— La théorie de la formation du cuir ; II, p. 112. — Etude de la colophane ; VIII, p. 599.

Fendler-Steglitz (G.). — Sur les nouvelles méthodes d'analye du caoutchouc, en particulier du caoutchouc brut ; XI, p. 834.

Formanek (J.). — Méthode d'analyse spectroscopique des matières colorantes ; III. p. 194.

Friderich, E. Mallet et **P. A. Guye.** — Préparation simultanée des chlorates alcalins et du chlorure de zinc par le procédé K. J. Bayer ; XII, p. 879.

Fried (R.). — L'emploi de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires des forges ; VII, p. 489.

Frögler (F.). — Sur la fabrication de l'alun et du sulfate d'alumine à partir de l'alunite de Bergeszasz (Hongrie) ; V, p. 373.

G

Goldberg (A.) et **Naumann** (K.). — Le paranitrophénol comme indicateur ; V, p. 388.

Granger. — Sur un arséniure de cadmium ; IV, p. 316. — Revue de photographie ; V, p. 331.

Granger et de **Schulten.** — Sur quelques iodates de cuivre cristallisés ; IX, p. 712.

Grésil (A.). — Sur les bains de nickelage, IX, p. 675.

Grossmann (L.). — Fabrication des cyanures ; XII, p. 893.

Guédras (M.). — Sur la présence de l'étain dans département de la Lozère ; VII, p. 544.

Guehm (R.) et **Kaufler** (F.). — Nouvelle méthode de dosage de l'alcool méthylique dans le formaldéhyde ; XI, p. 852.

Guillet (L.). — Sur la constitution et la propriété des aciers au vanadiam ; II, p. 155. — Sur la constitution et les propriétés des aciers au vanadium ; IV, p. 310. — Nouvelles recherches sur les aciers au vanadium ; X, p. 792. — Propriétés et constitution des aciers au chrome ; X, p. 792. — Constitution et propriétés des aciers au tungstène ; XI, p. 874. — Propriétés et constitution des aciers au molybdène, XI, p. 876.

Gulden (P.). — L'analyse des tanins ; XII, p. 895.

Guttmann (O.). — Sur les progrès effectués dans la fabrication de l'acide sulfurique et leurs résultats ; X, p. 769.

H

Harries (C.). — Sur les diverses sortes de caoutchouc ; III, p. 201. — Sur la décomposition du caoutchouc para au moyen de l'ozone ; XI, p. 838.

Hartmann (E.). et **Benker** (F.) — Sur la concentration de l'acide sulfurique ; V, p, 369.

Hempel (W.). — Sur quelques métaux carburés et siliciés et sur une méthode générale de détermination du carbone dans les métaux ; XI, p. 845.

Herrenschmidt (M.). — Extraction du vanadium du vanadate de plomb naturel et fabrication de quelques alliages de ce métal ; XII, p. 917.

Hertwig (T.). — Sur de nouvelles couleurs jaunes de grand feu ; IV, p. 282.

Hesse (A.). — Sur l'essence de tubéreuse et son développement au cours de l'enfleurage ; III, p 221.

Hess (Le Général). — Nouveautés dans le domaine des produits explosifs et d'inflammation ; X, p. 755.

Houben (J.). — Sur l'essence de rue allemande et sur la transposition de la méthylnonylcétoxime ; III, p. 218.

I

Ingle (H.). — L'origine et la nature de l'acide libre qui se forme dans la réaction de Hübl avec les composés non saturés ; VII, p. 510.

J

Jordis (E.). — Quelques points de vue nouveaux relatifs à la théorie des colloïdes, XI, p. 797.

Jorissen (W. P.) et **Rutten** (J.). — Préparation du cyanogène par voie humide d'après Knublauch ; XII, p. 890.

K

Kanter (E. H.). — Théorie de la constitution du ciment ; IV, p. 283.

Kastle et **Lœvenhart.** — Sur la lipase et la réversibilité de son action ; IX, p. 691.

Kessler (L.). — Sur la concentration de l'acide sulfurique ; VIII, p. 557.

Konek (F. von). — Détermination quantitative du phosphore et de l'azote dans les combinaisons organiques au moyen du peroxyde de sodium ; XI, p. 854. — La méthode au peroxyde de sodium et à la baryte

un procédé simple pour le dosage du carbone des substances organiques, en particulier de celles qui sont difficiles à brûler ou explosives ; XI, p. 855. — Le peroxyde de sodium dans l'analyse organique qualitative. Une méthode simple pour remplacer l'analyse de l'azote suivant Lassaigne ; XI, p. 857.

Köthner (Dr P.). — Matières radioactives, atomes et électrons ; II, p. 82.

L

Ledebur (A.). — Sur la présence du calcium et du magnésium dans le fer ; I, p. 52.

Lemaitre (H.). — Dosage du perchlorate de sodium dans le nitrate de sodium commercial ; IV, p. 253.

Lang (W. R.) et **Wilkie** (W. M.). — Action du permanganate de potassium sur l'indigo par rapport à la détermination des nitrates par la méthode au carmin d'indigo ; VII, p 499.

Lodin (A.). — La grosse métallurgie à l'exposition de 1900 ; I, p. 41 ; IV, p. 256 ; VI, p. 444 ; VIII, p. 602. — Produits réfractaires ; XI, p. 864.

Lopresti (F.) — Recherche de l'alun dans le vin ; IX, p. 705.

Lumière (A. et L.). — Sur une nouvelle méthode d'obtention de photographies en couleurs ; VII, p. 551.

Lumière (A. et L.) et **Seyewetz** (A.). — Sur la constitution des substances réductrices susceptibles de développer l'image latente sans être additionnées d'alcali ; V, p. 341. — Sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre ; V, p. 343. — Sur l'altération à l'air du sulfite de soude cristallisé ; V, p. 347. — Sur le développement en pleine lumière ; V, p. 351. — Sur un procédé de développement photographique conduisant à l'obtention d'images à grains fins ; XI, p. 831. — Sur une nouvelle méthode d'obtention de la photographie des couleurs ; XI, p. 832.

Lunge (G.). — Contribution à l'étude des nitrocelluloses, I, p. 57. — L'état actuel de l'industrie de l'acide sulfurique ; V, p. 366.

Lunge (G.) et **Reinhardt** (K.). — Contribution à la préparation par voie catalytique de l'anhydride sulfurique ; X, p. 779.

M

Martius (L.). — Nouveau procédé pour la détermination quantitative de la poussière dans les gaz ; I, p. 54.

Mastbaum (H.). — Sur la cire d'abeilles portugaise ; IX, p. 701.

Matignon (C.). — Réactions colorées de l'acide vanadique et de l'éthénol ; III, p. 230.

Meyer (A). — Le silicate tricalcique dans le ciment de Portland ; IV, p. 293.

Miller (Arthur). — Remarques sur l'analyse de la colle ; XII, p. 906.

Mittasch (A.). — Un appareil pour l'analyse des phénomènes chimiques produisant un dégagement gazeux et son application à l'étude de la décomposition progressive des nitrocelluloses ; X, p. 740.

Moissan. — Sur l'électrolyse du chlorure de calcium ; VII, p. 546. — Le Four électrique ; XII, p. 911.

Molhwo Perkin (F.). — Recherche qualitative des bromures, des iodures et des bicarbonates par un procédé simple, VIII, p. 501.

Mosenthal (de). — Observations sur le coton et le coton nitré ; X, p. 759.

Muller (J.). — Sur le titrage de l'acide sulfurique au moyen du chlorhydrate de benzidine ; VII, p. 493.

Müntz et **Coudon** (H.). — Nouvelle méthode pour la recherche de la falsification du beurre par l'huile de coco et ses diverses formes commerciales ; VII, p. 530.

N

Namias (R.). — Sur la composition de quelques bains pour la galvanostégie ; VII, p. 487. — Quelques autres observations sur les bains de galvanostégie ; XII, p. 884.

Namias (R.) et **Carcano** (L.). — Sur le dosage iodométrique du fer à l'état ferrique ; IV, p. 254.

Naquet (A.). — Une crise dans la science ; V, p. 321.

Naudin (Laurent). — Une légende. Nouvelle contribution à l'histoire de la synthèse de l'alcool. A propos d'une revendication de M. Marcelin Berthelot ; I, p. 5.

Newberry (S. B.) et **Smith** (M.). — La constitution des ciments hydrauliques ; IV, p. 285.

Nicolardot (P). — Séparation du chrome et du vanadium ; V, p. 399.

O

Osann (B.). — Sur la résistance de matériaux réfractaires employés en métallurgie ; XI, p. 859.

Osmond (F.), **Frémont** (Ch.) et **Cartaud** (G.). — Les modes de déformation et de rupture des fers et des aciers doux, I, p. 74.

P

Paessler (Johannes). — Remarques sur l'analyse des matières tannantes ; XII, p. 897.

Pastrovitch (F.) et **Usler** (F.). — Influence de la présence de différentes matières albuminoïdes sur les corps gras ; VII, p. 529.

Pierre (L.). — Sur la dissolution des matières azotées du malt ; III, p. 190.

Pringsheim (P.). — Procédé de dosage rapide des halogènes dans les corps organiques au moyen du peroxyde de sodium ; XI, p. 844.

Q

Quesneville (G.). — Nouvelles considérations sur la théorie élastique de la lumière ; à propos d'un récent ouvrage de M. H. Chipart ; IV, p. 299. — De la détermination des corps gras dans le lait ; X, p. 717.

R

Ramsay (Sir William). — Emanation du radium, ses propriétés et ses changements ; VIII, p. 624.

Ramsay (W.), **miss H. Chick** et **F. Collingridge**. — Sur les propriétés chimiques de la guttapercha ; III, p. 207.

Ramsay (W.) et **Soddy** (F.). — Expériences sur la radioactivité et sur l'obtention de l'hélium au moyen de radium, II, p. 104.

Raschig (F.) — Sur la détermination de l'acide sulfurique au moyen de la benzidine ; VII, p. 495.

Renard (A.). — La conservation du lait par l'eau oxygénée ; I, p. 39.

Reverdin (F.). — Revue des matières colorantes nouvelles au point de vue de leurs applications à la teinture ; I, p. 33 ; IV, p. 244 ; VIII, p. 566 ; XI, p. 819.

Roloff (M.). — La théorie de la dissociation électrolytique ; IX, p. 641.

Rosensthiel (A.). — Sur la présence de la lécithine dans les vins ; VII, p. 485.

S

Schidrowitz. — Expériences sur l'enzyme protéolytique du malt ; III, p. 184.

Schlötter (M.). — Sur la détermination de l'acide carbonique en présence de chlore, en particulier dans le chlore électrolytique ; XI, p. 844.

Schmidlin (J.). — Nomenclature des rosanilines ; XI, p. 872. — Tétraoxycyclohexane-rosanilines, nouvelle catégorie de dérivés organiques ; XI, p. 873. — Carbinosels et cyclohexanerosanilines ; phénomènes de ces décolorations ; XI, p. 874. — Comparaison thermochimique entre rosanilines et leucanilines ; XI, p. 876. — La constitution de sels de rosanilines et le mécanisme de leur formation ; XII, p. 914.

Sherman (H. C.) et **Abraham** (H.). — La viscosité de la solution de savon comme facteur dans les analyses d'huile, VII, p. 508.

Simon (L. J.). — Sur l'acide oxalacétique, I, p. 75.

Soden (H. v.) et **Treff** (W.). — Notice sur le nérol ; III, p. 227.

Soden (V.) et **Zeitschel** (O.). — Sur la présence du nérol, nouvel alcool terpénique non saturé, dans les huiles essentielles ; III, p. 225.

Sorge (R.). — Sur la détermination de l'acide phosphorique des scories Thomas soluble dans l'acide citrique ; XI, p. 841.

Stephani (O.). — Sur le gaz naturel de Wels ; II, p. 131.

Sy (A.). — Nouvel essai pour les poudres à la nitrocellulose ; I, p. 64.

T

Taurel. — Quelques observations sur l'analyse des glycérines ; VIII, p. 574.

Thoms et **Beckstrœm**. — Sur les parties constitutives de l'essence d'acore ; III, p. 214.

Tiffeneau (M.). — Sur la migration phénylique ; II, p. 153. — Sur la transformation des α-glycols primaires en aldéhydes correspondants ; II, p. 158. — Sur deux acides β-méthylcinnamiques isomères ; VI, p. 472. — Synthèse de l'Estragol et de dérivés aromatiques à chaîne non saturée ; X, p. 794.

Tixier (A.). — Essais sur les vernis ; VI, p. 413.

Tolman (L. M.) et **Munson** (L. S.). — Les huiles d'olive et leurs substituts ; VII, p. 503.

Tommasi (D.) — Sur la transformation de l'énergie thermoélectrique en énergie voltaïque ou force électromotrice ; VI, p. 422.

Tortelli (D. M.). — Thermooléomètre ; appareil pour découvrir les adultérations des huiles d'olive et autres huiles végétales et animales ; XI, p. 825.

Treadwell (F. P.) et **Koch** (A. A). — Sur la détermination du carbone dans la pyrite ; V, p. 393.

Tschirch (A.) et **Koch** (A.). — Sur la résine du picéa vulgaris (résine de Transylvanie) ; VI, p. 429.

Tschirch (A.) et **Koritschoner** (F.). — Sur la résine du pinus palustris müll (résine d'Amérique) ; VI, p. 434.

Tschirch (A.) et **Niederstadt** (B.). — Sur la résine du pinus silvestris (résine de Finlande) ; VI, p. 424.

Tschirch (A) et **Studer** (B.). — Sur la colophane d'Amérique ; VIII, p. 578. — Sur la constitution de l'acide abiétique ; VIII, p. 590.

U

Urbain et **Lacombe**. — Sur une séparation rigoureuse dans la série des terres rares, I, p. 72.

V

Vesterberg (A.). — Production de rétène à partir de l'acide abiétique ; VI, p. 443.

Vignon (L.) et **Simonet** (A.). — Action du chlorure de diazobenzène sur la diphénylamine ; VII, p. 543.

Vigreux (H.). — Nouveaux réfrigérants et nouvelles colonnes à rectifier ; IX, p. 676.

W

Watson (H. J.). — Méthodes employées à la détermination de l'acidité totale des gaz s'échappant dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres ; XII, p. 885.

Weber (C. O). — Sur l'analyse des caoutchoucs manufacturés ; III, p. 203. — Sur la chimie du caoutchouc ; III, p. 205.

Weirich (J.) et **Ortlieb** (G.). — Sur la présence de la lécithine dans les pépins de raisins et dans les vins ; III, p 197.

Weis (F.). — Etudes sur les enzymes protéolytiques de l'orge en germination (malt) ; III, p. 161.

Wifs (J. J. A.). — Indices d'iode de l'huile de coton, de l'huile d'arachides et de quelques autres huiles et graisses ; VII, p. 526.

Will. — Sur l'explosibilité de la dinitro et de la trinitronaphtaline, I, p. 59. — Sur l'explosibilité de sept corps nitrés ; I, p. 62.

Winkler (C.). — Radioactivité et matière ; VII, p. 481.

Winkler (L.). — Sur l'emploi de la solution d'oléate de potassium pour la détermination de la dureté des eaux, V, p. 391.

Wirthle (F.). — Recherche de la saccharine dans le vin et la bière lorsque ces liquides ne contiennent pas d'acide salicylique ; VI, p. 465.

Wisliscenius (H.). — Essais sur l'analyse des tanins sans poudre de peau ; XII, p. 899.

Z

Zulkowski (K.) et **Cedivoda** (F.). — Sur l'extraction des phosphates de chaux insolubles par les solutions de citrate d'ammonium ; II, p. 133.

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

PENDANT

L'ANNÉE 1904

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour extraire le sulfocyanate d'ammonium du gaz de houille. The British Cyanides Company Limited, à Oldbury, Angleterre. — (Br. allemand 136397, du 22 décembre 1901.)

Après condensation du goudron et refroidissement, le gaz brut est conduit dans un scrubber contenant du soufre en poudre et de l'eau ou un liquide ammoniacal. La quantité d'eau est tellement petite qu'elle ne peut retenir qu'une portion de l'ammoniaque contenue dans le gaz. L'ammoniaque se combine à l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz pour former du sulfure d'ammonium, lequel dissout une certaine quantité de soufre libre. Le polysulfure d'ammonium ainsi formé réagit avec l'acide cyanhydrique renfermé dans le gaz pour former du sulfocyanate d'ammonium. Quand le liquide employé pour le lavage du gaz contient déjà 200 grammes de sulfocyanate par litre, on le remplace par un liquide frais.

Procédé pour la production d'anhydrides mixtes au moyen d'acide nitrique et d'acide acétique ou de ses homologues supérieurs. Amé Pictet, à Genève. — (Br. allemand 137100, du 28 mars 1902.)

L'acide nitrique et ses hydrates agissent sur les acides organiques en formant des composés bien définis qui peuvent être considérés comme des dérivés diacidylés de l'acide orthonitrique :

1°
$$\begin{matrix} R.\,CO \\ R.\,CO \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{Az}} = O \quad = \quad \begin{matrix} R.\,CO.\,O \\ R.\,CO.\,O \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{Az}}\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

2°
$$\begin{matrix} R.\,COOH \\ R.\,COOH \end{matrix} + O = \overset{OH}{\overset{|}{Az}} = O \quad = \quad \begin{matrix} R.\,CO.\,O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\overset{|}{Az}}\!<\!\begin{matrix} O.\,CO.\,R. \\ OH \end{matrix}$$

On obtient ces anhydrides mixtes en traitant l'acide gras ou son anhydride par l'acide nitrique ou ses hydrates et soumettant le produit à une distillation fractionnée. L'acide diacétylorthonitrique réunit les propriétés de l'anhydride acétique à celles de l'acide nitrique.

Procédé pour la production d'hydrosulfite de zinc solide et peu soluble dans l'eau. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 137494, du 6 juin 1901 ; addition au brevet 130403, du 13 mars 1901.)

On traite les sulfites en solution aqueuse à moins de 20 % SO^2 par la poudre de zinc avec addition d'autant d'acide qu'il est nécessaire pour combiner l'alcali du sulfite. On opère à une chaleur douce. L'hydrosulfite de zinc peu soluble se dépose facilement et est séparé rapidement d'avec la lessive qui pourrait le décomposer.

Procédé pour la production de chlorure de sulfuryle. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 138531, du 23 mai 1901.)

On laisse agir l'anhydride sulfureux liquéfié sur du chlore liquéfié en présence de substances qui favorisent la combinaison de ces deux corps à l'état gazeux — camphre, acide acétique glacial, acide formique; etc. On fait dissoudre, par exemple, du camphre dans de l'anhydride sulfureux liquide et on traite la solution par du chlore liquide, que l'on fait arriver en un filet assez gros.

Procédé pour la production d'hydrocarbures à teneur élevée en soufre au moyen d'hydrocarbures non saturés obtenus par la distillation sèche avec des terres alcalines des résidus goudronneux acides. John-C.-W. Bengough, à Vienne. — (Br. allemand 138345, du 20 août 1901.)

Lorsqu'on soumet à la distillation sèche, en présence de chaux, les résidus goudronneux acides, l'on obtient exclusivement des hydrocarbures non saturés dont la puissance de fixer l'iode par addition peut atteindre jusqu'à 200 %. Ces hydrocarbures fixent directement les halogènes et le chlorure de soufre pour fournir des huiles lourdes et brunes dont la densité est supérieure à 1. Le produit d'addition obtenu par l'addition de chlorure de soufre peut être *déchloré* par l'ébullition avec les alcalis caustiques ou les terres alcalines. On arrive ainsi à des corps renfermant jusqu'à 30 % de soufre et qui ne sont pas identiques aux hydrocarbures soufrés au moyen de soufre.

Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 138315, du 20 octobre 1900.)

Les hydrosulfites précipités de leurs solutions sont séparés de la liqueur-mère par la presse ou par filtration dans le vide, éventuellement lavés à l'alcool, à l'acétone, etc., et abandonnés dans le vide en présence de substances avides d'eau jusqu'à complète dessiccation. Ce point atteint, on supprime le

vide en faisant arriver dans l'appareil des gaz inertes et exempts d'oxygène. On peut aussi déshydrater les hydrosulfites humides par un courant de gaz inerte sec et exempt d'oxygène.

Procédé pour la production d'oxychlorure de phosphore. Dr G. Erdmann, à Opladen, Allemagne. — (Br. allemand 138392, du 16 août 1901.)
On fait passer un courant de chlore sur un mélange d'un métaphosphate et de charbon au rouge.

Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 138093, du 20 octobre 1900.)
Les hydrosulfites précipités de leurs solutions sont lavés avec des liquides miscibles à l'eau — alcools, acétones, etc. — et mélangés avec ces mêmes liquides à l'état anhydre ou avec d'autres — benzine, tétrachlorure de carbone, etc. — de façon à former une pâte.

Procédé pour l'obtention de sel marin au moyen de saumure avec emploi de carbonate d'ammoniaque pour éliminer le sulfate de chaux avant l'évaporation. Glenck, Kornmann et Cie, à Schweizerhalle, près Bâle. — (Br. allemand 138172, du 3 janvier 1901.)
Pour régénérer le carbonate d'ammoniaque, on ajoute la liqueur-mère provenant de l'évaporation de la saumure décalcifiée et contenant du sulfate d'ammoniaque à une nouvelle portion de saumure et, après addition de chaux, on traite le mélange par un courant d'anhydride carbonique.

Procédé pour l'obtention d'alumine pure au moyen de bauxite par voie humide. Charles-Martin Hall, Niagara Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 138219, du 15 août 1900.)
Dans l'extraction de l'alumine au moyen de solutions alcalines, on ajoute à la lessive de la chaux en quantité suffisante pour empêcher la présence de carbonate ou de silicate de soude.

Procédé pour la production de dérivés bromés et iodés de métaux alcalins. Deutsche Solvay-Werke, à Brenburg, Anhalt. — (Br. allemand 138008, du 1er janvier 1902.)
Dans une solution d'alcali caustique ou carbonaté, on fait arriver du brome ou de l'iode jusqu'à refus d'absorption, on sépare les sels solides formés, et après avoir saturé la liqueur-mère d'alcali caustique ou carbonaté, on traite de nouveau par le brome ou l'iode. On répète cette série d'opérations jusqu'à ce que la teneur en chlore de la liqueur-mère soit devenu assez considérable pour nécessiter la décomposition de celle-ci.

Procédé pour la production de sulfites alcalins pouvant être transformés en alcalis caustiques ou carbonatés. Mlle Anna Höpfner, à Berlin. — (Br. allemand 138028, du 17 août 1900.)
Du sulfite de zinc est traité, en présence d'eau, par un sel alcalin dont l'acide forme avec le zinc un sel soluble.

Procédé pour la production de nitrites alcalins. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff et Meyer, à Grünau, près Berlin. — (Br. allemand 138029, du 24 janvier 1902.)
On fait fondre du salpêtre, en présence d'alcali, avec un sulfite anhydre en excès à la température de 320 à 420° et l'on extrait le nitrite formé par lixiviation.

Procédé pour la production de chlorure de thionyle. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim. — (Br. allemand 139455, du 21 juin 1902.)
On fait agir de l'anhydride sulfureux sur du soufre monochloré et l'on transforme de nouveau le soufre mis en liberté en soufre monochloré par l'action d'un courant de chlore.

Procédé pour l'obtention de cyanamides métalliques. Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt vorm. Rœssler, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 139456, du 7 novembre 1901.)
Les carbonates métalliques, à l'exception toutefois des carbonates alcalins, sont traités par l'ammoniac à la température du rouge incipient.

Procédé pour la production de métaux alcalins. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim. — (Br. allemand 138368, du 23 octobre 1901.)
On calcine au rouge un mélange de carbure de calcium et d'un fluorure ou d'un silicofluorure alcalin dans une atmosphère exempte d'oxygène.

Procédé pour le traitement de la cryolithe par la vapeur d'eau. Charles-Avery Doremup, à New-York. — (Br. allemand 139626, du 23 octobre 1900.)
La cryolithe est traitée par la vapeur d'eau à une température inférieure au rouge blanc. Le fluor est éliminé à l'état d'acide fluorhydrique.

Corps de contact pour la fabrication d'acide sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 140353, du 24 mars 1901.)
L'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de chrome ou des mélanges de ces oxydes sont employés comme véhicule du platine dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact.

Procédé pour la production de métaux alcalins. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim. — (Br. allemand 140737, du 27 mars 1902.)
Un mélange d'aluminium et d'un fluorure alcalin est chauffé dans un appareil à distiller.

Procédé pour l'obtention de blocs de soude. Solvay et Cie, à Bruxelles. — (Br. allemand 140826, du 4 janvier 1902.)
Le procédé consiste à transformer la solution chaude et concentrée de soude en une bouillie de petits cristaux par refroidissement et agitation, à presser cette bouillie dans des moules et à laisser se solidifier celle-ci à basse température.

Procédé pour la production de carbonate basique de plomb. Dr Eduard LAMPÉ et Ludwig PREUSS, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 140489, du 9 janvier 1902.)

Les sels solubles ou insolubles de plomb sont traités en présence d'eau et à la température du bain marie par la quantité appropriée d'oxyde et de carbonate de magnésium, ce qui a pour résultat de transformer les sels de plomb en carbonate basique. Si l'on emploie du sulfate de plomb, par exemple, la réaction a lieu d'après l'équation :

$$2\,PbSO^4 + MgO + MgCO^3 + H^2O = Pb(OH)^2PbCO^3 + 2\,MgSO^4.$$

Procédé pour la production d'hydrosulfites. Peter SPENCE et fils, et C. KNECHT, à Manchester. — (Br. allemand 141452, du 21 mai 1902.)

L'acide sulfureux ou un bisulfite en solution aqueuse est traité par le sesquioxyde de titane et l'acide hydrosulfureux formé est neutralisé par un alcali.

Procédé pour l'obtention d'acide cyanhydrique au moyen de composés ferrocyanés. Walther FELD, à Hœnningen. — (Br. allemand 141024, du 13 octobre 1901.)

Les masses neutres ou acides contenant les composés ferrocyanés sont traités par le bichlorure de mercure, le cyanure de mercure formé est décomposé par un acide et l'acide cyanhydrique est isolé par distillation.

Procédé pour l'extraction des acides organiques contenus dans les résidus de mélasses. Dr Hermann SCHRADER, à Hönningen. — (Br. allemand 141564, du 1er février 1902.)

Les résidus de mélasses renferment des acides organiques sous forme de sels potassiques, dont l'utilisation a été, jusqu'à présent, très incomplète. L'invention qui fait l'objet du présent brevet repose sur le fait que, parmi ces sels, c'est le sel potassique de l'acide bétainique $CH^2 — Az(OH)(CH^3)^3COOK$ qui prédomine. Le liquide concentré jusqu'à la densité de 1,4 environ est traité à chaud par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour saturer la base, le sulfate de potasse qui se dépose par le refroidissement est séparé par le filtre, et la portion filtrée est décolorée.

Procédé pour supprimer l'odeur du pétrole et de ses produits de distillation. Theodor WEBER, à Berlin. — (Br. allemand 141298, du 25 août 1901.)

On agite vigoureusement, avec une lessive alcaline, un mélange d'un produit dérivé du pétrole, par exemple, la benzine et l'essence de térébenthine ou de lavande, etc. On peut aussi traiter séparément par la lessive alcaline tous ces corps et les mélanger ensuite.

Procédé pour transformer les acides gras non saturés ou leurs glycérides en composés saturés. HERFORDER MASCHINENFETT UND ŒLFABRIK, LEPRINCE et SIVEKE, à Herford. — (Br. allemand 141298, du 14 août 1902.)

Les acides gras non saturés sont traités par l'hydrogène en présence d'un corps agissant comme substance de contact, par exemple, le nickel.

Procédé pour l'obtention de peroxyde à l'état propre à l'usage. Dr Richard WOLFFENSTEIN, à Berlin. — (Br. allemand 141821, du 30 novembre 1901.)

On précipite simultanément le peroxyde et un autre oxyde ou hydrate d'oxyde.

Procédé d'obtention de peroxyde de sodium. C.-E. BEKER et A.-W. BURWELL, à Cleveland Ohio. — (Br. américain 739375. — 12 décembre 1902. — 22 septembre 1903.)

Ce procédé consiste à amener le sodium à l'état fluide et à le mélanger à un gaz oxydant.

Procédé pour extraire le cyanogène et l'acide cyanhydrique des gaz qui en contiennent. Walther FELD, à Hönningen. — (Br. allemand 141624, du 13 octobre 1901.)

Les gaz sont traités par des corps basiques — carbonates, oxydes ou hydrates de magnésium, de zinc, d'aluminium, de manganèse, de plomb — qui sont capables d'absorber l'acide cyanhydrique et de dégager celui-ci à chaud en présence d'eau.

Procédé pour rendre stable le carbonate de magnésie cristallin qui se prête à la fabrication de potasse par le procédé à la magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 141808, du 12 juin 1902.)

Le carbonate de magnésie cristallin qui s'obtient en neutralisant par la magnésie une solution de bicarbonate ou en décomposant par la magnésie caustique le carbonate double de potasse et de magnésie, est dissous dans l'eau ou dans une solution saline indifférente et traité par un courant d'anhydride carbonique, pour éliminer la magnésie en excès.

Procédé pour l'obtention d'alun sodique cristallisé et non efflorescent. Gustave DUMONT, à Paris. — (Br. allemand 141670, du 26 avril 1901.)

On obtient cet alun en évaporant, jusqu'à 40° Bé environ, une solution de sulfate de soude et de sulfate d'alumine et laissant refroidir dans un vase à cristallisation. La masse amorphe qui se dépose se transforme au bout de quelques jours en alun cristallisé.

Procédé pour séparer le glycocolle et ses homologues d'avec les substances inorganiques. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 141976, du 24 août 1902.)

Pour séparer le glycocolle, ainsi que ses dérivés alcoylés à l'azote, d'avec les sels inorganiques — chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure d'ammonium, sulfate de soude, sulfate de potasse, etc. — on extrait le glycocolle par la glycérine dans laquelle ces sels sont insolubles.

Procédé pour la production d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique au moyen de substances de contact. Victor Hölbling, à Vienne, et Dr Hugo Ditz, à Brünn. — (Br. allemand 142144, du 9 avril 1902.)

Comme substances de contact on emploie les sulfates de terres rares (cérium, lanthane, didyme, yttrium, thorium, etc.), seuls ou sous forme de mélanges.

Procédé pour la production d'anhydride sulfurique. Verein Chemischer Fabriken et Adolf Klemm, à Mannheim. — (Br. allemand 142410, du 23 février 1901; addition au brevet 136134, du 13 décembre 1899.)

Dans la fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact d'après le brevet 136134, l'oxyde de fer qui sert de substance de contact peut être remplacé par l'oxyde de cuivre ou l'oxyde de chrome.

Procédé pour la production d'oxyde de baryum poreux. Charles Schenk Bradley, à Avon et Charles Barrones Jacobs, à East-Orange, Etats-Unis. — (Br. allemand 142051, du 16 décembre 1898; addition au brevet 125936, du 16 décembre 1898.)

Lorsqu'on chauffe du carbure de baryum avec de la baryte, il reste de l'oxyde de baryum particulièrement poreux. Celui-ci se prête admirablement à la fabrication du peroxyde de baryum sans autre traitement préalable.

MÉTALLURGIE

Procédé de traitement des minerais. F. Laist, à Salt Lake City-Utah. — (Br. américain 739011. — 12 novembre 1902. — 15 septembre 1903.)

$$CuCO^3 + H^2SO^4 = CuSO^4 + CO^2$$

$$H^2S + CuSO^4 = H^2SO^4 + CuS$$

$$CuS + 2\,O^2 = Cu + SO^2$$

$$CaCO^3 + SO^2 = CaSO^3 + CO^2$$

$$2\,CaSO^3 + 3\,C = 2\,CaS + 3\,CO^2$$

$$CaS + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + H^2S$$

Les équations ci-dessus renferment toute la substance du brevet.

Extraction des métaux précieux de leurs minerais. Baxeres gold Extraction Co, à Londres. — (Br. américain 738758. — 8 décembre 1902. — 15 septembre 1903.)

Les minerais concassés sont humectés avec une solution alcaline, puis agités dans un solvant pendant qu'on insuffle un agent oxydant formé de brome, de ses acides et oxacides et d'air.

Traitement des minerais d'or et d'argent. C.-E. Baker et A.-W. Burwell, à Cleveland-Ohio. — (Br. américain 739374. — 11 novembre 1902. — 22 septembre 1903.)

Les minerais chauds sont combinés au chlore sec et le chlorure du métalloïde présent est vaporisé.

Traitement des minerais d'or et d'argent tellureux. C.-E. Baker et A.-W. Burwell, à Cleveland-Ohio. — (Br. américain 739138. — 11 novembre 1902. — 15 septembre 1903.)

Les minerais chauds sont traités par le chlore sec.

Réduction de l'alumine au moyen d'hydrocarbures. Arvid Renterdahl, à Providence R. I. — (Br. américain 738731. — 16 octobre 1902. — 8 septembre 1903.)

L'alumine en poudre est mélangée à un hydrocarbure liquide. Le mélange pâteux est alors soumis à l'action de la chaleur en vase clos et on peut accélérer la réaction en faisant passer dans la cornue un courant d'acétylène.

Procédé pour la fabrication de l'oxyde de sodium. Badische Soda und Anilin Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 142467, du 22 juillet 1902.)

On chauffe du nitrate ou du nitrite de soude avec du sodium métallique.

Procédé pour la fabrication du carbonate de magnésie. William MARSCH, à Manchester. — (Br. allemand 142558, du 13 juillet 1901.)

L'invention qui fait l'objet de ce brevet est un perfectionnement apporté au procédé de Pattinson. Si l'on ajoute à la dolomie ou à la magnésite calcinée de la poudre de charbon ou de la paraffine, avant de la traiter par l'acide carbonique, on obtient un meilleur rendement en carbonate que par l'ancien procédé. Le charbon ajouté absorbe et retient l'acide carbonique et facilite l'attaque de la magnésite.

Procédé pour acyler (introduire des radicaux aromatiques) les α-aminonitriles. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 142559, du 21 février 1902.)

Dans les composés amidés qui renferment à l'atome de carbone α voisin de l'azote un groupe cyanogène, on peut introduire un reste aromatique, en traitant ces aminonitriles par les amines de la série benzénique. La fixation du groupe acyle se fait avec élimination d'ammoniac. C'est ainsi que la réaction entre l'amidoacétonitrile et l'aniline s'effectue d'après la réaction suivante :

$$AzH^2.\ CH^2.\ CAz + C^6H^5.\ AzH^2 = CAz.\ CH^2.\ Az\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown H\end{matrix} + AzH^3$$

La réaction se fait très facilement à la température du bain-marie.

Procédé pour séparer le cérium d'avec les éléments qui l'accompagnent. Dr Paul DRONBACH, à Fribourg-en-Saxe. — (Br. allemand 143106, du 7 mars 1902.)

En traitant les chlorurès des éléments du groupe de cérium par un mélange de carbonates de mêmes éléments, et en ajoutant un oxydant énergique (permanganate, chlore, brome), le cérium se dépose sous forme de bioxyde, d'oxyde condensé ou de sel basique.

Procédé pour l'épuration des lessives de sulfate de cuivre contenant du sulfate ferreux. Gustave GIN, à Paris. — (Br. allemand 143107, du 20 juin 1902.)

La lessive est chauffée sous pression jusqu'à 180° dans une chaudière de cuivre. A cette température, le sulfate ferreux se précipite, tandis que le sulfate de cuivre reste entièrement dissous. On sépare le sulfate ferreux par filtration à chaud.

Procédé pour la production d'oxygène au moyen de peroxydes alcalins. George-François JAUBERT, à Paris. — (Br. allemand 143548, du 24 septembre 1901.)

Les peroxydes alcalins sont décomposés par une substance catalysante (composés de cuivre, de nickel, de cobalt), en présence d'une grande partie d'eau.

Procédé de fabrication de carbonate double de potasse et de magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 143408, du 5 avril 1900.)

On fait agir un courant d'anhydride carbonique sur une solution de chlorure de potassium contenant du carbonate de magnésie. Il convient de refroidir le mélange pour mieux utiliser le chlorure de potassium.

Procédé de fabrication de carbonate de potasse au moyen de carbonate double de potasse et de magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 143409, du 13 avril 1900.)

Dans la fabrication du carbonate de potasse par l'action de l'eau sur le carbonate double de potasse et de magnésie, il est nécessaire d'obtenir le carbonate de magnésie à l'état de sel trihydraté qui est cristallin et se laisse séparer facilement. A cet effet, la décomposition du sel double est opérée à une température ne dépassant pas 80°, et le carbonate de magnésie formé est rapidement éliminé pour éviter la réversion de la réaction.

Procédé pour le traitement de la soude naturelle (trona, urao, etc.). Emile NAUMANN, à Cologne. — (Br. allemand 143447, du 30 janvier 1902.)

La matière première brute est traitée par une quantité d'eau telle que la solution formée renferme au moins 15 $^0/_0$ de sel marin. Sur le résidu solide, on fait agir, pour éliminer le sulfate, une solution de soude obtenue en faisant dissoudre le produit final. La liqueur-mère qui adhère au résidu est éliminée par l'action de l'eau ou d'une solution de soude. Le produit est finalement calciné pour détruire les matières organiques qu'il renferme.

Procédé pour la production de carbonate de magnésie hydraté et cristallin au moyen d'hydrate de magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT, à Neu-Stassfurt. — (Br. allemand 143594, du 8 mars 1901.)

On traite l'hydrate de magnésie dissous dans l'eau ou dans une solution saline par un excès d'acide carbonique ou de gaz contenant de l'acide carbonique et on augmente la teneur en acide carbonique des gaz au fur et à mesure que le carbonate de magnésie se forme.

Procédé pour la production de carbonate double de potasse et de magnésie. SALZBERGWERK NEU-STASSFURT. — (Br. allemand 143595, du 29 mars 1901.)

Après avoir transformé l'hydrate de magnésie en carbonate, on élimine une partie du liquide par clarification, filtration, etc., avant d'ajouter le chlorure de potassium. Cette diminution de la quantité de liquide aurait pour résultat une meilleure utilisation de chlorure de potassium.

Procédé pour l'obtention d'un sel de mercure de l'acide β-naphtol-disulfonique R. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand 143448, du 13 septembre 1901.)

On obtient ce dérivé en faisant agir un sel alcalin de l'acide β-naphtoldisulfonique R sur du bichlorure de mercure en présence d'un carbonate alcalin.

Procédé pour la production de 3-chlor-4-amino-1-phénol. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Francfort-sur-Mein. — (Br. allemand 143449, du 8 août 1902.)

On obtient le 3-chlor-4-amino-1-phénol en nitrant le métachlorophénol et réduisant le dérivé nitré formé.

Procédé pour l'obtention de phénolphtaléine tétraiodée. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 143596, du 1er septembre 1900.)

Le dérivé sodique de la phénolphtaléine $C^{20}H^{12}Na^2O^4$ en solution aqueuse est introduit dans une solution d'acide chloriodhydrique. On peut aussi préparer le dérivé tétraiodé de la phénolphtaléine en faisant agir du chlorure d'iode sur la phénolphtaléine en solution acétique.

Fabrication du carbonate de magnésie. F.-S. Young, à Norristown, et W.-S. Griffiths, à Plymouth Meeting, Pa (Etats-Unis). — (Br. anglais 25776, du 17 décembre 1901.)

Des carbonates de magnésie ayant une composition chimique et des propriétés physiques déterminées peuvent être obtenus en ajoutant la quantité calculée de magnésite calcinée à une solution filtrée de bicarbonate de magnésie. Pour avoir un carbonate blanc et massif répondant à la formule $3MgO.2CO^2.3H^2O$, on chauffe à 65° la solution de bicarbonate, on ajoute la quantité nécessaire de magnésite calcinée, on agite, on porte la température à 93° environ et on filtre. D'une manière analogue, on peut obtenir le carbonate $4MgO.3CO^2.8H^2O$. Le carbonate normal $MgO.CO^2$ s'obtient en ajoutant la quantité nécessaire de magnésite calcinée à une solution froide de bicarbonate de magnésie, agitant et chauffant à 80° environ. Ce carbonate est cristallin et peu soluble.

Utilisation du carbonate de chaux qui s'obtient dans la récupération du soufre des résidus de soude. A. Mason, Hoole Cheshire (Angleterre). — (Br. anglais 21314, du 24 octobre 1901.)

Le carbonate de chaux qui résulte du procédé Chaire pour la récupération du soufre peut être utilisé à la place du calcaire frais, dans la fabrication des carbonates alcalins, par l'un des procédés suivants : 1° Les résidus sont additionnés de chaux, pressés dans des moules, les blocs obtenus sont séchés, mélangés avec des scories et du charbon et moulus ; 2° les résidus sont mélangés directement avec du charbon et des scories et une quantité suffisante d'eau pour former une pâte pouvant être moulée et séchée. Le mélange obtenu par l'un de ces procédés est prêt pour être calciné.

Procédé d'obtention de soude caustique et de sulfate de baryum. United Baryum Co, à Jersey City N.-Y. — (Br. américain 737760. — 2 mars 1901. — 1er septembre 1903.)

Le sulfate de baryte naturel est chauffé avec du charbon, de façon à obtenir de l'oxyde de baryum, du sulfure de baryum et du gaz sulfureux. Le mélange d'oxyde et de sulfure donne de l'hydrate si on le traite par l'eau. D'autre part, on traite du chlorure de sodium par l'acide sulfureux et de l'oxygène pour former du sulfate de sodium qui, traité par l'hydrate de baryte, donne de la soude caustique et du sulfate de baryum.

Procédé d'obtention d'hydrates de chrome et de zinc. The Roberts Battery Co, à New-York. — (Br. américain 738239. — 1er octobre 1902. — 8 septembre 1903.)

A la solution des sulfates on ajoute du chlorure de calcium pour transformer en chlorures. A la solution ainsi obtenue, on ajoute du carbonate de calcium pour précipiter l'hydrate de chrome qu'on sépare, on précipite ensuite l'hydrate de zinc au moyen de la chaux.

Procédé de purification des gaz renfermant de l'acide sulfureux. H. Kabe, à Saint-Pétersbourg. — (Br. américain 739108. — 7 janvier 1901. — 15 septembre 1903.)

Les gaz destinés à la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé Winkler, par exemple, sont refroidis dans une tour spéciale où ils se trouvent en contact avec de l'acide sulfurique d'une concentration déterminée.

Production d'acide nitrique. W. Ostwald, à Leipsick. — (Br. anglais 698, du 9 janvier 1903.)

On obtient de l'acide nitrique en faisant passer un courant d'ammoniac et d'air en excès sur une substance catalytique — platine compact ou spongieux, iridium, rhodium, palladium, oxydes de plomb, de cuivre, de fer, de chrome, de nickel. Dans chaque cas, la substance catalytique est portée au rouge. Dans la réaction, il se dégage aussi de l'azote à l'état libre, mais sa proportion est réduite au minimum. La chaleur dégagée par l'oxydation catalytique de l'ammoniac peut être utilisée pour chauffer la solution ammoniacale et en dégager le gaz ammoniac.

Traitement des gaz qui se dégagent lors de la fabrication du sulfate d'ammoniaque en vue de l'obtention de composés cyanogénés (ferrocyanures, etc.). A.-H. Godwin et F.-A. Keil, à Margate — (Br. anglais 2456, du 30 janvier 1902.)

Les gaz qui se dégagent dans la fabrication du sulfate d'ammoniaque au moyen de l'eau ammoniacale provenant du lavage du gaz de houille, sont conduits dans une solution d'un sel de fer alcalinisée par un alcali caustique ou carbonaté. Il se forme le ferrocyanure correspondant qui peut être isolé par cristallisation.

Production synthétique d'ammoniac. H.-C. Woltereck, à Londres. — (Br. anglais 2461, du 30 janvier 1902.)

On fait passer sur de l'oxyde de chrome, de fer, de bismuth, etc., porté au rouge, un mélange d'air et d'un gaz contenant de l'hydrogène, gaz de houille, gaz d'eau, etc. Il se forme de l'ammoniac qui peut être recueilli comme tel ou à l'état de sel. Lorsqu'on emploie le gaz de houille, il se forme aussi quelques amines.

Fabrication de chlorure de baryum. WALDBAUER, Louvain (Belgique). — (Br. anglais 8184, du 8 avril 1902.)

Le brevet vise à l'utilisation de chlorure ferrique qui s'obtient comme résidus dans différents procédés. On ajoute, par exemple, une solution de sulfure de baryum à une solution de chlorure ferrique, ou l'on fait fondre au four un mélange de sulfate de baryte, de charbon et de chlorure de fer et épuise le chlorure de baryum formé. Le sulfure de fer peut être grillé.

Traitement des aluns en vue de l'obtention de composés d'aluminium et de potassium. U. ALOISI, à Rome et F. MILLOSEVICH, à Bénévent. — (Br. anglais 8302, du 9 avril 1903.)

Les aluns potassiques bruts sont traités en solution aqueuse chaude par la chaux, suivant l'équation :

$$Al^2(SO^4)^3.\ K^2SO^4.\ 24H^2O + 4CaO = Al^2O^3CaO + 3CaSO^4 + K^2SO^4 + 24H^2O.$$

Le sulfate de potasse qui reste en solution est filtré et abandonné à la cristallisation. Le résidu formé par l'aluminate de chaux et le sulfate de chaux est traité par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour former du sulfate d'alumine. On filtre pour séparer le sulfate de chaux et on laisse cristalliser.

Composé de zinc pour la réduction, la décoloration, etc. L. DESCAMPS, à Orléans. — (Br. anglais 8304, du 9 avril 1902.)

Un nouvel hyposulfite désigné par le nom d' « hydrosulfite coagulé », s'obtient en faisant agir l'acide sulfureux (libre ou combiné) sur la poudre de zinc, décantant la solution et l'alcalinisant par la chaux. Le précipité obtenu est séché dans le vide.

Composés de phosphore et de soufre et leur obtention. E.-W. WHEEWRIGHT, à Birmingham. — (Br. anglais 3045, du 6 février 1902.)

Des composés renfermant plus de phosphore que le sesquisulfure de phosphore se forment lorsqu'on ajoute du phosphore ou du soufre fondu à un bain de soufre ou de phosphore fondu et qu'on élève la température à 260° en remuant. Les proportions varient de 5 à 10 parties de soufre pour 100 parties de phosphore. L'inventeur décrit un appareil qu'il a imaginé pour effectuer cette opération.

Procédé pour la production de substances renfermant du peroxyde de magnésium. A. KRAUSE, à Berlin. — (Br. anglais 2743, du 3 février 1902.)

On obtient une substance contenant une forte proportion de peroxyde de magnésium en faisant agir du peroxyde de sodium sur un sel soluble de magnésie et employant aussi peu d'eau que possible. Il est avantageux d'ajouter de l'alcool au mélange. Le produit est séché aussi rapidement que possible et peut ensuite être lavé (?)

Procédé et appareil pour la production de tétrachlorure de carbone. C. COMBES, à Paris. — (Br. anglais 25688, du 16 décembre 1901.)

On prépare le tétrachlorure de carbone en faisant passer du chlorure de soufre sur du charbon ardent.

Procédé pour rendre solubles dans l'acide citrique les sels de l'acide phosphorique. A. ISTGAAD, à Aas. — (Br. norvégien 11823, du 30 octobre 1902.)

Les composés phosphorés naturels — apatite, phosphorite, etc. — sont fondus avec un mélange de chlorures ou des sulfates alcalins et de sels de magnésium.

Procédé d'obtention de pulpe de bois. VIGGO DREWSEN, à New-York. — (Br. américain 730439 — 12 mars. — 9 juin 1902.)

Le bois avant d'être traité dans le digesteur est préalablement trempé dans une solution de monosulfite de magnésium et laissé un temps suffisant pour assurer la pénétration parfaite de la solution.

Imperméabilisation des étoffes. THE ORIENTAL WATERPROOF SYNDICATE, à Londres. — (Br. américain 731002. — 11 avril 1902. — 16 juin 1903.)

Des fragments de cuivre sont traités par le carbonate d'ammonium en présence d'air ou d'oxygène. Les étoffes sont imprégnées avec la solution obtenue.

Obtention d'acide pyroligneux pur. Gustav GLOCH, à Berlin. — (Br. américain 736959. — 12 février 1902. — 25 août 1903.)

On ajoute à l'acide pyroligneux un bisulfate alcalin et on distille.

Appareil pour la réduction (?) de l'acide pyroligneux. W.-S. BRANDT, à Binghampton N.-Y. — (Br. américain 737067. — 8 mars 1900. — 25 août 1903.)

Appareil pour la distillation du bois. C.-M. PALMER, à Pelmerville N.-C. — (Br. américain 737461. 11 mai. — 25 août 1903.)

Masse plastique. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 738533. — 3 février 1902. — 8 septembre 1903.)

Cette masse est composée de dérivés acétylés de la cellulose auxquels on a ajouté une subtance telle que le camphre, susceptible de les rendre plastiques.

Procédé d'extraction du tanin. Max HÖNIG, à Brünn (Autriche). — (Br. américain 738905. — 18 avril. — 15 septembre 1903.)

Les substances renfermant du tanin sont lixiviées avec la solution chaude qui résulte de la fabrication de la cellulose par le procédé au sulfite. La solution est ensuite traitée par le zinc et un acide capable de libérer l'acide sulfureux et l'acide acétique.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé d'extraction de l'or, par Tourlonnias. — (Br. 317572. — 10 janvier.— 28 mai. — 15 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement à sec des minerais d'or consistant à broyer, bluter et tamiser le minerai de manière à l'enrichir et à pouvoir le traiter ensuite par les agents chimiques.

Procédé d'affinage du zinc, par Wessell, rep. par Assi. — (Br. 317629. — 8 janvier. — 29 mai. — 17 septembre 1902.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à traiter le zinc en fusion au moyen du phosphore, du magnésium et de la corne.

Description. — Placer dans un creuset, 0,500 de corne broyée, par-dessus on met le zinc de qualité inférieure. On fait fondre, on ajoute 0,250 de phosphore par 50 kilogrammes de zinc, en ajoutant 0,125 de magnésium par 10 kilogrammes de zinc. On améliore ainsi le zinc qui peut servir à la fabrication du maillechort.

Perfectionnements dans les dépôts de métaux ou de composés, par Société Sherard Cowper Colesand Company limited, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317628. — 8 janvier 1902. — 29 mai. — 19 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de déposer du zinc sur du fer ou de l'acier consistant à recouvrir la surface du métal avec du zinc en poudre partiellement oxydé avec ou sans addition de 3 % de charbon, puis à chauffer au rouge obscur du fer en vase clos pendant une demi-heure à une heure.

Nouveau procédé et solution pour la séparation des métaux des minerais sulfureux, par Potter. — (Br. 317882. — 18 janvier. — 19 juin. — 1er octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai pulvérisé par l'acide sulfurique de 1 à 2 1/2 % à chaud.

Procédé d'extraction galvanotechnique et électrométallurgique du zinc, par Paweck, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 318163. — 28 janvier. — 18 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'extraction électrolytique du zinc et de préférence de zincage des objets en fer ou autres métaux ou alliage métallurgique notamment de tôle de fer et d'objets à recouvrir de zinc en grande quantité, caractérisé en ce que l'on emploie un bain qui, en plus des sels métalliques, tels que sulfate ou chlorure de zinc, et, éventuellement des sels conducteurs, tels que sulfate d'alumine et alcalis, contient toujours des composés du bore. tels que l'acide borique ou des borates, et en ce que les objets à zinguer sont contenus dans des récipients en tôle perforée ou sur un treillis de fils de fer ou de laiton, montés en aubes ou palettes de turbine sur un axe de préférence horizontal ou bien en ce que l'objet est suspendu à l'état de repos dans le bain, sous forme de cathode, tandis que les anodes sont montées sous forme de rais sur des axes de préférence verticaux et maintenues en relation pendant l'électrolyse.

Description. — On fait dissoudre 17 kilogrammes environ de sulfate de zinc pur et on introduit la moitié de cette liqueur dans une solution chaude de 9 kilogrammes de borax. Le précipité qui se forme se dissout en ayant soin d'agiter avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que le papier congo soit à peine bleu. A ce moment, on ajoute l'autre moitié de la solution de sulfate de zinc ; la quantité d'eau la plus convenable est d'environ 170 litres. Ces proportions permettent l'emploi de fortes densités de courant (1 à 3 ampères par décimètre carré). On obtient des résultats particulièrement favorables en employant une concentration de 20° Bé .

Nouveau procédé pour obtenir le zinc par réduction des minerais oxydés, par Schulten, rep. par Klotz. — (Br. 318265. — 31 janvier. — 21 juin. — 10 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer par du goudron une partie du charbon employé à la réduction du zinc.

Perfectionnements dans les procédés de traitement des minerais de cuivre, par Westinghouse, rep. par Tailfer. — (Br. 318348. — 23 juin. — 14 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer le fer de la matte cuivreuse sous forme d'oxysulfure de fer et d'éliminer l'excès de soufre sous forme d'acide sulfureux. Cette opération s'accomplit par l'oxydation de la matte dans un bassin à revêtement basique en prenant soin d'éliminer toute quantité notable de silice, dont la présence aurait pour conséquence la formation d'un laitier de silicate de fer qui empêcherait la formation de l'oxysulfure. L'oxydation et la séparation du fer ont lieu au convertisseur à revêtement basique, l'oxysulfure est de nouveau envoyé dans le creuset pour être employé comme flux ou fondant.

Système de traitement des minerais mixtes de plomb et de zinc, par Havemann, rep. par Chassevent. — (Br. 318590, — 11 février. — 30 juin. — 21 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à soumettre les vapeurs venant des fours à l'action de ventilateurs remplis d'eau. Une grande partie du plomb est séparée tandis que le zinc reste, en majeure partie, à l'état de solution ($ZnSO^4$). La liqueur de zinc séparée du plomb est traitée par l'ammoniaque en excès qui redissout l'oxyde précipité; le fer insoluble est séparé. Cette liqueur ammoniacale est étendue d'eau qui précipite l'hydrate de zinc que l'on calcine pour obtenir le blanc de zinc. Les eaux sont traitées par la chaux pour récupérer le gaz ammoniac.

Procédé pour l'obtention directe de l'oxyde blanc d'antimoine et de ses composés au moyen des minerais d'antimoine, par Plews, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 318658. — 13 février. — 1er juillet. — 22 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller le minerai au rouge blanc et à maintenir aussi longtemps qu'il y a des vapeurs d'antimoine formées. Dans certains minerais l'antimoine n'est pas facilement volatilisé par la flamme oxydante. Dans ce cas, on change périodiquement la flamme du four en passant d'une flamme oxydante à une flamme simplement réductrice et *vice versa*. Cela a pour but de réduire complètement le composé d'antimoine afin d'oxyder et de volatiliser l'antimoine.

Nouveau procédé à durcir ou tremper le cuivre, par Renstrom, rep. par Gudmann. — (Br. 319081. — 25 février. — 11 juillet. — 4 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le cuivre à une température appropriée pour la trempe voulue et à le saupoudrer encore chaud de soufre, et à le passer encore chaud dans un bain de sulfate de cuivre.

Procédé d'extraction électrolytique de l'antimoine de ses minerais sulfurés, par Izart et Thomas. — (Br. 319449. — 10 mars. — 22 juillet. — 12 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le minerai sulfuré d'antimoine dans un sulfure alcalin et à électrolyser la solution dans un électrolyseur muni ou non d'un diaphragme. Dans le compartiment anodique on met de la soude caustique étendue pour rendre la solution conductrice et dans le compartiment cathodique le sulfure d'antimoine et le sulfure alcalin.

Perfectionnements aux procédés de traitement des minerais sulfurés, par Société La Métallurgie nouvelle et Gin, rep. par Klotz. — (Br. 319556. — 13 mars. — 25 juillet. — 15 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé s'appliquant surtout aux minerais sulfurés de cuivre et consistant à les griller dans un four à moufle, de manière à transformer le sulfure de cuivre en oxyde et sulfate, résultat obtenu quand tout le sulfate de fer est dissocié complètement ainsi qu'une partie du sulfate de cuivre. Ce grillage a pour but de rendre soluble directement, dans l'acide sulfurique, le cuivre contenu dans le minerai. Quand l'opération est complète, on fait arriver le minerai dans un creuset de refroidissement. Par suite de l'abaissement de température, il y a combinaison entre les gaz sulfureux et le minerai en donnant du sulfate de cuivre. En réglant convenablement la température, on obtient la sulfatisation du cuivre en laissant le peroxyde de fer intact.

Soudures pour l'aluminium et ses alliages, par Nicolaï et Börner, rep. par Nauhardt. — (Br. 319837. — 22 mars. — 1er août. — 25 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'une soudure pour l'aluminium formée d'aluminium, de zinc, d'étain, de plomb et de cadmium.

Description. — Les proportions des différents métaux qui rentrent dans la composition de la soudure sont les suivantes : aluminium, 1 partie; zinc, 5 parties; étain, 5 parties; cadmium, 5 parties, plomb, 0,5 p.

Perfectionnements dans et relatifs au raffinage électrolytique du plomb et des alliages de plomb, par Betts, rep. par Picard. — (Br. 320097. — 1er avril. — 9 août. — 1er décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une solution d'un fluosilicate de plomb additionné d'un réducteur, spécialement de gélatine à 1 pour 1 500 de solution, et à traiter par un courant de 10 à 20 ampères par décimètre carré de cathode et 15 à 35 volts.

Procédé et produit nouveau pour argenter et réargenter les objets métalliques, par Schiele, rep. par Baumann. — (Br. 320154. — 3 avril. — 12 août. — 3 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un mélange de nitrates d'argent, de thorium et d'aluminium, de cyanure de potassium, de craie et de bitartrate de potassium.

Description. — On prend : nitrate d'argent, 50 parties; cyanure de potassium à 100 %, 150; craie, 350; nitrate d'aluminium, 15; nitrate de thorium, 50; bitartrate de potassium, 100; eau distillée, 300.

Procédé de traitement des eaux aurifères, par Bouchaud-Proceiq, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320217. — 4 avril. — 12 août. — 4 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les eaux aurifères telles que l'eau de mer, par exemple, à l'aide d'un oxyde de fer alcalin (?) au minimum, puis à mélanger de matières étrangères, telles que scories etc., dans le but de réduire les composés aurifères.

Perfectionnements dans la désulfuration des minerais sulfurés en vue de leur fusion, par Carmichael, rep. par Armengaud jeune.— (Br. 320492. — 18 avril. — 19 août. — 12 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le traitement des sulfures mixtes contenant du plomb, du

zinc, du cuivre, du fer, etc. Consistant à supprimer le grillage préliminaire et à désulfurer les sulfures dans un convertisseur en les mélangeant avec du sulfate de chaux. Il se forme du sulfure de calcium et du sulfate de plomb, par exemple, et ce dernier, réagissant sur le sulfure, donne du plomb, du sulfure de plomb et de l'acide sulfureux, s'il y a formation d'oxyde de plomb, ce dernier réagit sur le sulfure pour donner du plomb et de l'acide sulfureux.

Procédé pour produire un dépôt de métal très dense, très adhérent et très uniforme par voie d'électrolyse, par Société Langbein, rep. par Burgin. — (Br. 320553. — 10 avril. — 19 août. — 15 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition au bain électrolytique d'acide éthylsulfurique libre ou à l'état de combinaison.

Description. — Exemple : *a*) 100 parties de chlorure de nickel, 50 parties d'éthylsulfate de sodium, 1 litre d'eau ; *b*) Ethylsulfate de nickel 100 parties ; sulfate de sodium, 10 parties, chlorure d'ammonium 5 parties, eau 1 litre. 2° Ethylsulfate de cuivre 200 grammes, éthylsulfate de sodium 50 grammes, eau 1 litre.

Soudure pour l'aluminium et application de ce produit, par Société Galget Rain, rep. par Josse. — (Br. 320635. — 25 avril. — 21 août. — 16 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation d'une soudure pour l'aluminium et le zinc.

Description. — Pour souder l'aluminium et le zinc on prend 810 à 820 parties de zinc, 190 à 180 d'étain ou 330 à 340 de zinc et 670 à 660 d'étain selon que l'on veut une composition dure ou une composition tendre.

Pour faire cette soudure, on fond le zinc et quand des vapeurs de zinc commencent à se produire on ajoute 30 à 40 grammes de phosphate de zinc, puis on met l'étain. On laisse en repos au rouge, puis on coule et on refond ensuite l'alliage à la température de fusion et l'on brosse énergiquement ; on coule enfin dans une lingotière et l'on jette dans l'eau froide. Pour la composition tendre on ne met que 15 à 20 grammes de phosphore. Pour soudure extrablanche on prend étain 637 parties, cuivre 260, zinc 100, cadmium 3 parties, phosphore 5 parties. Ces soudures fondent vers 400° Cette soudure permet d'étamer l'aluminium.

Procédé d'argenture et de dorure sur fer, acier et autres métaux, par Schiele, rep. par Nauhardt. — (Br. 320696. — 26 avril. — 22 août. — 17 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de dorure et d'argenture sans intermédiaire de cuivre, le bain se composant d'un bain d'étamage ordinaire avec addition de sels d'aluminium et de magnésium.

Description.— Exemple : On prend : eau 9 litres, pyrophosphate de sodium 500, chlorure d'étain cristallisé 100 grammes, nitrate d'aluminium 50 grammes, nitrate de magnésium 50. Le bain constitue l'électrolyte, la lame d'aluminium ou d'étain, l'anode et les objets à couvrir, la cathode. Les objets ainsi recouverts de cet étamage, sont ensuite argentés ou dorés.

Procédé de préparation de métaux alcalins, par Raison Commerciale Chemische Fabrik Griesheim Elektron, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 320815. — 15 avril. — 26 août. — 20 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir de l'aluminium métallique sur le fluorure d'un métal alcalin.

Perfectionnement à la soudure s'appliquant spécialement à l'aluminium, par Neild et Campbell, rep. par de Mestral. — (Br. 321677. — 2 juin. — 16 septembre 1902. — 16 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Soudure composée d'aluminium, d'antimoine et de zinc.

Description. — On prend aluminium 5 $^0/_0$, antimoine 5 $^0/_0$, zinc 90 $^0/_0$. On fait fondre l'aluminium, puis on ajoute le zinc, puis l'antimoine, et un peu de chlorure d'ammonium, on remue et coule quand la surface est limpide.

Perfectionnements au chauffage des métaux pour la recuite, le durcissage et la trempe, par Sargent, rep. par Matray. — (Br, 322158. — 16 juin. — 27 septembre 1902. — 29 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à élever la température du métal pendant qu'il est entouré d'un milieu exempt d'oxygène libre et ne donnant pas d'oxygène ni libre, ni en combinaison et cela en immergeant le métal dans un bain de sels fondus de préférence rendu un peu alcalin, par exemple, parties égales de chlorure de sodium, de chlorure de potassium additionnés de soude caustique.

Procédé pour la fabrication de plaques ou de corps en cuivre recouverts de bronze d'aluminium, par Dunkelsbühler et Wachwitz. — (Br. 322159. — 16 juin. — 29 septembre 1902. — 29 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir d'aluminium une plaque ou un objet en cuivre, puis à porter le tout à l'incandescence de façon que les feuilles ou plaques ainsi traitées prennent les formes et les dimensions désirées et qu'il se fasse à la surface du métal fondamental un alliage de cuivre et d'aluminium.

Procédé pour la fabrication de plaques ou de corps en fer et en acier revêtus de bronze d'aluminium, par Dunkelsbühler et Hachwitz. — (Br. 322160. — 16 juin. — 29 septembre 1902. — 29 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir d'aluminium les deux côtés d'une plaque de cuivre et à placer cette plaque sur les deux côtés d'une plaque de fer ou d'acier et à chauffer, puis à passer au

laminoir de façon que la plaque de cuivre et d'aluminium en raison de sa malléabilité se fixe sur le fer ou l'acier et à chauffer au rouge-cerise.

Procédé pour la fabrication du zinc, par NAGEL, rep. par BRANDON. — (Br. 322253. — 13 mai. — 30 septembre 1902. — 31 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la production du zinc au haut-fourneau et consistant à soumettre le zinc de préférence mélangé à du charbon de terre, à l'action du gaz à l'eau.

Procédé de fabrication de l'aluminium, par RUBEL et BERNSTEIN, rep. par ASSI. — (Br. 322353. — 20 juin. — 3 octobre 1902. — 3 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire une argile aussi pure que possible. On chauffe cette argile à 1800°C., moulue et mélangée avec du phosphate de chaux, de l'acide sulfurique et un hydrocarbure.

Description. — Exemple : 4 kilogrammes d'argile cuite, 100 grammes de charbon d'os, 600 grammes d'acide sulfurique à 60°, 600 grammes de pétrole, sont mélangés ensemble, et si l'on veut obtenir de l'alumine, 2 kilogrammes de chaux. On chauffe au rouge clair et l'on maintient au rouge clair.

Procédé pour le traitement des minerais contenant du nickel et du cuivre, par PERRON, rep. par BERT. — (Br. 322430. — 20 juin. — 6 octobre 1902. — 5 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'extraire le nickel des minerais pauvres, tels que la pyrrhotine ; pour cela on traite le minerai par le sulfure d'ammonium.

Procédé pour l'extraction des métaux autres que le fer et le cuivre et particulièrement du cobalt contenu dans les pyrites grillées ayant servi à la fabrication de l'acide sulfurique, par TARAUD, MATHEAU et LASNE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 322770. — 3 juillet. — 16 octobre 1902. — 12 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les résidus de pyrite par l'acide sulfurique étendu et concentrer les eaux-mères ; la plus grande partie de fer reste à l'état insoluble. On précipite le cuivre par du fer dans les eaux-mères, et le fer qui est à l'état de sulfate. de sesquioxyde est transformé en sel ferreux que l'on fait cristalliser. Pour obtenir les métaux tels que le cobalt et autres, on procède à un traitement méthodique des eaux-mères, que l'on concentre après chaque cristallisation et ainsi de suite jusqu'à ce que la proportion de métaux autres que le cuivre et le fer soit suffisante pour en permettre l'extraction. On évapore à sec, on calcine, le fer reste à l'état de sesquioxyde. On lave ce produit et les premières eaux-mères sont traitées par la craie et un courant d'air qui précipite le fer qui n'a pas été éliminé complètement. On filtre. On ajoute de l'hypochlorite de chaux par kilogramme de cobalt et 2 kilogrammes de carbonate de chaux. Le cobalt passe à l'état de peroxyde insoluble et le manganèse à l'état d'acide permanganique, qui colore la liqueur en rose. On décante le liquide et, on ajoute de l'eau au résidu avec un peu d'acide chlorhydrique. On enlève l'excès de carbonate calcaire et un peu de zinc qui aurait pu être précipité, on décante et on précipite le zinc par la chaux.

Procédé perfectionné de réduction de mattes de cuivre ou cuivre affiné, par MITCHELL, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 322796. — 5 juillet. — 16 octobre 1902. — 13 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire, à l'état fondu, la matte de cuivre produite par le procédé bien connu de minerais sulfureux, dans un convertisseur, dans lequel on injecte un jet d'air à travers la matte fondue, ce qui fait que le fer et le soufre, contenus dans la matte, sont oxydés en maintenant la charge à haute température et que le fer attaque le garnissage siliceux qui transforme ce métal en silicate ou scorie, laquelle étant plus légère que le cuivre flotte à la surface du bain. Après que l'insufflation de l'air a duré 15 à 30 minutes, le fer étant transformé en scorie, on porte la masse fondue du convertisseur dans un four à réverbère pour lui faire subir l'opération du perchage.

Métal antifriction, par THE FRANCIS EYRE C° Ld, rep. par BRANDON. — (Br. 322883. — 8 juillet. — 21 octobre 1902. — 17 février 1903.)

Objet du brevet. — Métal pour recouvrir les coussinets.

Description. — Ce métal est composé de : cuivre 6 parties, étain 12 parties, plomb 150 parties, antimoine 30 parties, fer forgé 1 partie, fonte de fer 1 partie. Pour la garniture des tiroirs, on prend : cuivre 16 parties, étain 60 parties, plomb 120 parties, antimoine 24 parties, fer forgé 1 partie, fonte de fer 1 partie.

Procédé pour l'utilisation des scories de cuivre contenant du zinc, par BRÜNJES, rep. par FABER. — (Br. 323272. — 28 juillet. — 5 novembre 1902. — 2 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la scorie du cuivre contenant du zinc à l'état d'oxyde en présence du sulfure de baryum, de calcium et de fer par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour amener le sulfure à l'état de chlorure et le zinc à l'état de sulfure.

Description. — 1000 kilogrammes de scories finement pulvérisées, 250 kilogrammes d'acide chlorhydrique du commerce sont mélangés. On sépare le chlorure qui reste à l'état dissous du sulfure de zinc qui est insoluble.

Procédé d'élimination des métaux, par SOCIÉTÉ THE AJAX MÉTAL C°, rep. par THIRION. — (Br. 323524. — 6 août. — 11 novembre 1902. — 7 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'éliminer et remplacer une partie d'un alliage de cuivre, consistant à fondre l'alliage avec un fondant et un composé métallique dont le métal doit remplacer un des métaux de l'alliage métallique et dont la chaleur de formation est moindre que celle du métal à éliminer.

Description. — Exemple : Pour remplacer dans un alliage de cuivre, étain et zinc ce dernier par du

plomb, on fond l'alliage avec de l'oxyde de plomb et un fondant, formé de silice et de chaux ou de soude.

Perfectionnements dans le traitement des minerais de zinc ou autres matières zincifères contenant ou non du cadmium, par Ellershausen et Western, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 324062. — 6 août. — 2 décembre 1902. — 23 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai ou autres matières contenant du zinc par du sulfate acide d'ammonium en solution à 4 ou 10 $^0/_0$, puis à agiter, après filtration du carbonate de chaux, la liqueur contenant du zinc ou du cadmium, avec des copeaux ou de la poudre de zinc, enfin à précipiter le zinc par l'ammoniaque. Le minerai peut être, si cela est nécessaire, calciné avant le traitement par le sulfate acide d'ammonium.

Procédé pour la fusion du nickel, par Société Lucker et Levett, etc. Lœb, rep. Bert. — (Br. 324355. — 11 septembre. — 10 décembre 1902. — 30 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre directement le nickel granulé à l'action de la chaleur du combustible. Le nickel est placé dans le combustible, à travers lequel il descend quand il est fondu, pour être recueilli dans un récipient approprié. Cette opération exige un courant d'air à haute pression. On obtient de bons résultats en employant pour les quatre premières charges des quantités égales de nickel et de combustible, puis dans la suite, on met des charges alternatives de nickel et de combustible dans les proportions d'environ 2/5 de combustible pour 3/5 de nickel.

Perfectionnements dans les modes de traitement des oxydes métalliques en vue de produire des métaux et alliages, par Weber. — (Br. 324534. — 26 juillet. — 13 décembre 1902. — 3 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet le traitement des oxydes métalliques avec l'aluminium consistant d'abord à sécher complètement la charge, puis à placer l'oxyde finement pulvérisé réductible par l'aluminium, au fond d'un creuset avec une petite spirale de fil d'aluminium et, à faire passer, par ce fil, un courant électrique d'une intensité suffisante pour fondre le fil d'aluminium et produire une réaction avec l'oxyde finement pulvérisé.

Composition et soudure pour l'aluminium et application de ce produit, par Millet, rep. par Thierry. — (Br. 324585. — 18 septembre. — 15 décembre 1902. — 6 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la soudure d'aluminum : l'une destinée à résister à une température assez élevée, l'autre fondant à une basse température (300° environ).

Description. — Exemple : Soudure n° 1. — Aluminium 30, argent 13, cuivre 6, cadmium 45, étain 3, zinc 3. Fondre d'abord : aluminium 20, argent 13 et cuivre 6, puis aluminium 10 et cadmium 30. On ajoute le premier alliage à celui-ci, puis, le tout est additionné de cadmium 15 avec le zinc et l'étain.

Soudure n° 2. — Faite avec parties égales de zinc et de cadmium.

Procédé de préparation électrolytique de métaux; métalloïdes ou de leurs composés aussi exempts que possible de carbone, par Société Electricitäts Actiengesellschaft vormals Schuckert et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 324621. — 17 septembre. — 18 décembre 1902. — 6 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir le métal ou métalloïde sur l'oxyde correspondant en le faisant passer à travers une couche du dit oxyde porté à une température élevée pour les cueillir, ensuite de quelque manière convenable que ce soit.

Perfectionnements dans la fusion des minerais d'antimoine, par Cookson, rep. par Chassevent. — (Br. 324864. — 30 septembre. — 27 décembre 1902. — 11 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre le minerai d'antimoine avec un réducteur en présence de sulfure de fer.

Procédé pour recouvrir de différents métaux, l'aluminium pur ou allié et pour le souder, par Bailli, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 324981. — 4 octobre. — 30 décembre 1902. — 16 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à former avec de l'aluminium un alliage superficiel composé de 1-2 ou plusieurs métaux. Cet alliage qui fait corps avec l'aluminium constitue un alliage intermédiaire entre l'aluminium et le métal de recouvrement que l'on forme à la manière ordinaire.

Alliage d'aluminium et son procédé de fabrication, par Coppée, rep. par Dony. — (Br. 325191. — 25 septembre 1902. — 7 janvier. — 21 avril 1903.)

Objet du brevet. — Alliage formé de cobalt, ferro-silicium et aluminium.

Description. — Cet alliage est produit de la façon suivante : On prend 100 parties de cobalt, 200 parties d'aluminium pur, 50 parties de silice de Silésie, 100 parties de ferro-silicium. On chauffe à 2000°, on prend d'autre part, de l'aluminium que l'on fond à 400 ou 500° et l'on ajoute quantités variables du précédent alliage.

Système de nickelage au moyen de la nickeline, par Mitressey. — (Br. 325458. — 3 septembre 1902. — 20 janvier. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de nickelage direct au moyen d'un bain de nickel.

Description. — 1° Décaper avec 5 kilogrammes de potasse d'Amérique et 25 kilogrammes d'eau. Si les pièces sont rouillées on prend 2 litres d'acide chlorhydrique pour 1 litre d'eau et l'on opère à froid; 2° *Bain*. 250 grammes de sulfate de cuivre, 25 litres d'eau, quelques gouttes d'acide sulfurique. On y plonge la pièce, puis on la passe en bain de nickelage formé de 20 grammes de crême de tartre, 10 grammes de sel ammoniac en poudre, 5 grammes de sel de cuisine, 20 grammes d'oxymuriate d'étain, 30 grammes de nickel simple (?), 20 de nickel double (?) le tout pour un litre d'eau.

Nouvelle méthode de traitement des minerais, mattes, métaux, alliages pour l'obtention directe de produits marchands sous forme de plaques, feuilles, fils et autres, par Société l'Autométallurgie, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 325480. — 20 octobre 1902. — 21 janvier. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que si dans une solution acide d'un sel de cuivre tel que le sulfate de cuivre, par exemple, on plonge une cathode destinée à recevoir au dépôt de cuivre, d'une anode soluble, telle que le fer, formant un sel dont la chaleur de combinaison est supérieure à celle du sel de cuivre, il se produit une force électromotrice dans le liquide telle que le courant qui en résulte, lorsque le circuit est formé décompose le sel de cuivre et produit au dépôt de cuivre sur la cathode.

Description. — Pour réaliser ce procédé la solution est soumise à l'électrolyse dans des vases constitués par un chassis sur lequel sont tendus des diaphragmes constitués par des substances albuminoïdes ou organiques insolubilisées, ces vases étant placés dans un récipient contenant une solution quelconque dans laquelle plongent des anodes solubles produisant la force électromotrice nécessaire pour engendrer le courant servant à l'électrolyse du sel métallique.

Perfectionnements dans la fabrication de tubes et plaques de fer blanc, par Stevenson et Marquard, rep. par Thierry. — (Br. 325963. — 30 octobre 1902. — 6 février. — 13 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication des tubes et plaques de fer blanc à l'aide de l'acier basique traité au four Siemens-Martin, consistait à rephosphorer cet acier au moyen d'un alliage contenant du phosphore et du carbone à l'état très concentré avec une proportion relativement faible de fer et d'impuretés, 68 $^0/_0$ de manganèse, 25 $^0/_0$ de phosphore, 5 $^0/_0$ de carbone et 2 $^0/_0$ d'impuretés y compris le fer.

Procédé et appareils perfectionnés pour l'extraction du cuivre de son minerai, par Société Von Gernet Copper Ld. rep. par Thierry. — (Br. 326325. — 14 novembre 1902. — 18 février. — 21 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre continuellement un filet d'oxyde ou de carbonate de cuivre dans une solution d'acide sulfureux, puis à griller le précipité de sulfite et à le traiter à la manière ordinaire pour en retirer le cuivre métallique.

Procédé de traitement électrométallurgique des minerais silicatés de manganèse, par Gin, rep. par Josse. — (Br. 326438. — 18 novembre 1902. — 21 février. — 27 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but le traitement au four électrique en vue de la fabrication du ferro ou du silico-manganèse, des minerais silicatés de manganèse (Rhodonite, Friedlite, Tychroïte) consistant à réduire pour faire le ferro-manganèse au four électrique la rhodonite avec le charbon et la chaux de manière à obtenir un bisilicate de calcium qui est ensuite transformé en siliciure de calcium par le charbon ; 2° pour le siliciure de manganèse à fondre sans chaux le silicate de manganèse avec du charbon.

Perfectionnements aux fours de réduction, par Vosburgh, rep. par Matray. — (Br. 326463. — 19 novembre 1902. — 21 février. — 27 mai 1903.)

Objet du brevet. — Four de réduction dans lequel on emploie l'huile comme combustible.

Procédé pour plombage et étamage de la fonte de fer sans polissage préalable, par Bertrand, rep. par Faugé. — (Br. 326642. — 24 novembre 1902. — 28 février. — 2 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer d'abord un bain composé de 50 grammes de bromure de potassium, 600 grammes de chlorure d'ammonium, 250 de limaille de fer et 10 litres d'eau on fait bouillir 4 heures. Les objets sont mis à tremper dans cette solution au pôle négatif, en employant une anode en fonte de fer et l'on fait passer le courant. Au bout de 15 à 20 minutes, l'objet a reçu une couche de fer qui permet de l'étamer, soit ou trempé soit par tout autre moyen.

Procédé pour extraire de leurs minerais les sulfures de zinc et autres, par Marks, rep. par Brandon. — (Br. 326866. — 1er décembre 1902. — 7 mars. — 8 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par une solution chaude, mais non bouillante de sulfate de sodium et d'acide sulfurique les minerais de sulfure de zinc, plomb et argent.

Procédé pour extraire de leurs minerais les sulfures de zinc et autres, par Marks, rep. par Brandon. — (Br. 326867. — 1er décembre 1902. — 7 mars. — 8 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le minerai très finement pulvérisé à l'action d'un bain formé d'une solution de nitrate de sodium ou de potassium ou de zinc et d'acide nitrique.

Procédé pour nickelage spécial des métaux dit « Argento-nickel », par Bourel. — (Br. 326890. — 2 décembre 1902. — 7 mars. — 9 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nickeler d'abord les pièces à la manière ordinaire au moyen de la trempe dans un bain contenant 80 $^0/_0$ de sulfite de nickel simple, 20 $^0/_0$ de sulfate de nickel double, 10 kilogrammes d'acide borique par 100 kilogrammes de sulfate de nickel ; ensuite à interrompre le courant dirigé sur des anodes en nickel, puis à la diriger sur des anodes en platine ; cette dernière opération de 15 minutes.

Procédé pour activer les dépôts métallurgiques dans les opérations électrolytiques, par Eresque, rep. par Armengand jeune. — (Br. 327654. — 5 décembre 1902. — 13 mars. — 13 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer l'anode et la cathode entre les branches d'un électro aimant ou d'un solénoïde de manière à produire un champ magnétique qui active le dépôt métallique.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Perfectionnements dans la fabrication des explosifs, par QUINBY, SHARPS, et GREGER, rep. par ARMENGAUD, aîné. — (Br. 319218. — 1er mars. — 17 juillet. — 7 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'introduction dans les explosifs, pour leur donner de la sécurité, du produit connu en Amérique sous le nom de *Maltha.* Le nom de Maltha est donné à un des nombreux produits obtenus dans la distillation de l'asphalte brut, et du Maltha brut, variété que l'on trouve actuellement dans diverses localités de la côte américaine du Pacifique. C'est ce produit particulier qui est obtenu du produit brut, durant la distillation de celui-ci entre 150-260° C environ, que l'on mélange aux explosifs.

Description. — *Exemple* : 1° Pour poudre à charbon contenant 10 parties de nitrate, 10 parties de soufre et 15 parties de charbon, on ajoute 10 °/0 de maltha, on peut réduire à 5 °/0 la proportion de charbon ; 2° chlorate de potassium 8 parties, soufre, 10 parties, charbon 3 maltha 10 °/0 ; 3° picrate d'ammoniaque 50, nitrate de potassium 40, maltha 10 °/0.

Nouvelles charges pour amorces et capsules fulminantes de toute nature, par SOCIÉTÉ WESTFÄLISCH ANHALTISCHE SPRENGSTOFF ACTIENGESELLSCHAFT, rep. par NAUHARDT. — (Br. 320199. — 4 avril. — 12 août. — 3 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Nouvelle charge caractérisée par l'emploi de mono, di ou trinitro crésol ou résorcine.

Description. — *Exemple* : 1° 85 parties de mononitrocrésol, 15 parties de chlorate de potassium ; 2° 72 parties de dinitrocrésol, 28 parties de chlorate de potassium ; 3° 65 parties de trinitrocrésol ou résorcine, et 35 parties de chlorate.

Procédé pour la fabrication de nouveaux explosifs à force brisante élevée, par ESCALÈS, rep. par BLÉTRY. — (Br. 320464. — 17 avril. — 18 août. — 11 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Addition d'éléments difficilement réductibles tels que bore ou métaux rares, cérium, lanthane, didyme, néodyme, zirconium, thorium.

Procédé pour augmenter la stabilité des explosifs de sûreté, par SCHACHTBECK, rep. par MOSENTHAL. — (Br. 321246. — 20 mai. — 5 septembre 1902. — 5 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à l'explosif pendant sa fabrication une gelée aqueuse formée de colle, dextrine ou caséine, combinée à des oxydes métalliques ou du borax.

Description. — *Exemple* : 3 parties de colle, 3 parties de dextrine, 3 parties d'eau, 3 parties de glycérine, 31 parties de gélatine nitro-glycérine, 23 parties de farine de seigle, 34 parties de nitrate d'ammonium.

Explosif destiné à remplacer le fulminate de mercure, par SOCIÉTÉ ANONYME DYNAMITE NOBEL, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 321285. — 21 mai. — 6 septembre 1902. — 6 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer au courant d'acétylène dans une solution saturée de nitrate d'argent contenant du chlorate de potassium.

Perfectionnements dans la fabrication des explosifs, par CALLENBERG, rep. par THIRION. — (Br. 322946. — 27 juin. — 22 octobre 1902. — 19 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application des chlorures de térébenthène purs à la fabrication des explosifs à base de nitroglycérine et plus spécialement des grisoutines ou explosifs de sûreté.

Description. — *Exemple* : 1° nitroglycérine 30 parties, chlorure de térébenthène 4 parties, coton nitré 1 partie, sulfate de magnésium 24 parties, nitrate de sodium ou de potassium 40 parties, carbonate de sodium 1 partie ; 2° nitrate d'ammonium 94 parties, chlorure de térébenthène 5 parties, naphtaline 1 partie.

Perfectionnements apportés dans la fabrication des explosifs nitrés, par HOUGH, rep. par MOSENTHAL. — (Br. 325196 — 2 octobre 1902. — 7 janvier 1903. — 21 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé concernant plus particulièrement la fabrication du nitroamidon que l'on prépare en traitant l'amidon bien sec par 8 fois son poids d'acide nitrique. Après dissolution, on précipite par l'acide sulfurique anhydre.

Nouvel explosif et son procédé de fabrication, par BICHET, rep. par BLÉTRY. — (Br. 325507. — 21 octobre 1902. — 21 janvier. — 1er mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir la gélatinisation de la nitroglycérine par l'emploi d'une solution de matières colloïdes (colle, gélatine, etc.), dans des liquides dont le point d'ébullition est plus élevé que l'eau.

Nouvel explosif, par LUCIANI, rep. par CASALONGA. — (Br. 326037. — 31 octobre. — 9 février. — 14 mai 1903.)

Objet du brevet. — Addition d'une certaine quantité de fulmicoton insoluble dans la nitroglycérine au mélange ordinaire de nitroglycérine et de collodion.

Charge pour amorces et capsules fulminantes, par SOCIÉTÉ WESTFÄLISCH ANHALTISCHE SPRENGSTOFF ACTIENGESELLSCHAFT, rep. par NAUHARDT. — (Br. 326055. — 3 novembre 1902. — 10 février. — 5 mai 1903.)

Objet du brevet. — Amorces se composant de 25 °/0 de trinitronaphtaline, 10 °/0 de dinitronaphtol sulfonate de diamidophénol, 30 °/0 de sulfocyanure de mercure, 35 °/0 de chlorate de potassium.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Thabuis et Jandrier

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de fabrication de colorants azoïques dérivés des chloronitroamidonaphtols, par Fabrique de Produits chimiques, ci-devant Sandoz, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328281. — 5 janvier. — 25 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants monoazoïques bleus à bleu-noir, consistant à combiner le 4 chloro-6-nitro-2-amidonaphtol diazoté avec des acides naphtol-dioxynaphtaline et amidonaphtolsulfoniques et leucodérivés ; 2° Production de diazoïques secondaires en combinant le diazo du chloronitroamidonaphtol ci-dessus avec l'acide 1-6, 1-7 naphtylaminesulfonique, à rediazoter le produit intermédiaire ainsi obtenu et copuler avec des chromogènes notamment les acides naphtolsulfoniques.

Description. — *Exemple :* Diazoter 19 kilogrammes de 4-chloro-6-nitro-2-amidonaphtol avec 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B et 7 kilogrammes de nitrite de soude. Faire couler la solution dans 25 kilogrammes de 1-4-naphtolsulfonate de sodium et de 40 kilogr. de soude Solvay, et 400 litres d'eau Poudre bleu foncé, teignant la laine en bain légèrement acide de préférence en présence d'acétate d'ammonium déjà à 1 $^0/_0$ en bleu ; 2° Diazoter 19 kilogrammes de chloronitroamidonaphtol, verser la solution dans 15 kilogrammes de 1-6 ou 1-7 naphtolsulfonate de sodium, agiter à 35-40° C. pendant 12 heures. Le produit intermédiaire est dissous avec 5,5 kil. de soude Solvay, refroidi à 20° On ajoute 7 kilogrammes de nitrite et on fait couler 26 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. Ajouter 100 kilogrammes de glace, remuer une heure puis verser dans solution de 26 kilogrammes de 1-4 naphtolsulfonate de sodium et précipiter par le sel marin.

Procédé de préparation de colorants dérivés du triphénylméthane au moyen de diméthyl et diéthylparatoluidine, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328334. — 6 janvier. — 27 avril. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des colorants bleus à bleu-verdâtre par condensation du tétraméthyldiamidobenzhydrol et du tétraéthyldiamidobenzhydrol avec la diméthyl et respectivement la diéthylparatoluidine dans l'acide sulfurique concentré et l'oxydation subséquente des leucobases. Dans ces colorants le carbone méthane semble être entré en position ortho par rapport aux groupes amidés disubstitués, tandis que l'acide sulfurique concentré se dirige probablement dans la position méta.

Description. — *Exemple :* 24 kilogrammes de tétraméthyldiamidobenzhydrol sont dissous dans environ 25 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté, et on ajoute 2 kilogrammes de diméthylparatoluidine. Après dix heures de chauffe au bain-marie, la condensation est terminée. Lorsque la liqueur est refroidie, on sature par un alcali et on élimine la paratoluidine en excès au moyen de la vapeur d'eau, on filtre, après refroidissement on oxyde par le peroxyde de plomb, puis on précipite par le chlorure de zinc et le chlorure de sodium, on sèche enfin. Poudre d'aspect bronzé qui teint le coton en des nuances bleues à bleu verdâtre très pures solides à la lumière.

Procédé de préparation de laques rouges, par Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 328575. — 17 janvier. — 6 mai. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des laques au moyen des colorants monoazoïques résultant de la combinaison de l'acide $\beta_1\beta_2$-oxynaphtoïque avec le diazobenzène ou ses dérivés.

Description. — *Exemple* : Dans 100 parties d'eau on met en suspension 13 parties de pâte contenant 25 $^0/_0$ de sel de sodium du colorant obtenu avec le diazobenzène et l'acide $\beta_1\beta_2$-oxynaphtoïque on ajoute une solution de chlorure de baryum contenant pour 25 parties d'eau, 13 parties de chlorure de baryum on chauffe à l'ébullition, on ajoute ensuite 80 parties de pâte d'alumine hydratée, le produit est filtré bien séché et pulvérisé.

Production d'un colorant noir-bleu de la naphtaline. par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 328768. — 24 janvier. — 9 mai. — 20 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par l'hyposulfite de sodium, à la température de 0° C le produit intermédiaire de la naphtazarine dérivé de la binitronaphtaline 1-8, dissous dans l'acide sulfurique étendu ou un acide minéral dilué quelconque. Teint la laine sous mordant en nuances violette qu'un chromate alcalin fait passer au noir-verdâtre sur laine chromée, teint plutôt en noir bleu.

Description. — Faire une cuite suivant les indications du brevet 296786 du 2 février 1900, verser 100 kilogrammes dans un mélange de 250 litres d'eau et 250 kilogrammes de glace, filtrer la liqueur rouge, ajouter de l'hyposulfite en solution à 2 $^0/_0$ tant qu'il se forme un précipité soit 2 kilogrammes environ. Après 2 heures, filtrer, laver et sécher. La pâte peut servir telle qu'elle est en teinture. Le

colorant se comporte comme un acide leucothiosulfonique. Il suffit pour l'oxyder de le traiter par l'eau bouillante.

Procédé de préparation de nouveaux colorants dérivés du diphénylnaphtylméthane, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328878. — 23 janvier. — 13 mai. — 12 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des colorants du diphénylnaphtylméthane contenant un groupe alcoyloxy en ortho par rapport au groupe méthane en traitant les produits de condensation oxydés du tétraalcoyldiamidobenzhydrol et des acides 1-2-naphtol-3-6 respectivement 6-8-disulfoniques avec des éthers oxysulfo ou les éthers dialcoyl de l'acide sulfonique où à chauffer d'abord les produits de condensation avec un alcali halogéné et à oxyder ensuite.

Description. — Exemple : 18 kilogrammes du colorant obtenu par l'oxydation du produit de condensation du traéthyldiamidobenzydrol et de l'acide 2-naphtol-3-1-disulfo sont intimement mélangés avec 75 kilogrammes de carbonate de sodium on ajoute à la solution 12 kilogrammes d'éther méthylique de l'acide paratoluolsulfonique dans 30 litres d'alcool méthylique. On chauffe jusqu'à ce qu'une tâte se dissolve dans l'eau en conservant une teinte verte pure après addition d'ammoniaque. Teint la laine en nuances semblables au vert acide commun.

Procédé de production de laques rouges, par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 329037. — 3 février — 18 mai. — 24 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des laques au moyen des colorants azoïques dérivés de la combinaison du β-naphtol avec les dérivés diazoïques des acides phénétidinesulfoniques ou anisidinesulfoniques (Az^3HSO^2H. OC^2H^5 ou OCH^3 1 : 2 : 4.)

Description. — Exemple : 500 parties d'eau sont mélangées à 10 parties d'une pâte à 25 °/₀ du colorant obtenu avec l'acide p-anisidine-o-sulfonique et du β-naphtol, on chauffe à 50° C. et on verse 2 grammes de solution de chlorure de baryum dans l'eau, on remue et on ajoute 150 grammes d'une pâte d'alumine hydratée et l'on sèche, pulvérise.

Procédé de production d'indoxyles, par Fœlsing, rep. par Chassevent.— (Br. 329126. — 5 février. — 20 mai. — 25 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédéconsistant à fondre avec des peroxydes alcalins surtout le peroxyde de sodium la phénylglycine ou l'acide phénylglycine-o-carbonique, l'orthotolylglycine, la phénylglycine.

$$C^6H^5Az \begin{cases} CO.\ CH^2AzHC^6H^5 \\ CH^2COOH \end{cases}$$

Description. — Exemple : Dans un récipient de grande capacité on fait fondre 6 parties de soude caustique ou de potasse caustique et 1 partie de peroxyde de sodium on arrête le chauffage on laisse refroidir en agitant continuellement à une température de 180° à 200° on ajoute alors 1 partie de phénylglycine en agitant énergiquement. Il se produit une vive effervescence, la masse devient orange. On ajoute une faible quantité d'eau, on fait la solution dans un récipient contenant 50 parties d'eau, et l'on isole l'indigo.

Production de colorants soufres jaunes par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 329481. — 17 février. — 30 mai. — 1er août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre avec du soufre seul à une température élevée soit en introduisant le soufre en opérant sous pression avec addition de polysulfure alcalin l'o-nitrodiacétyl p-phénylène diamine :

AzH. CO. CH^3 — (noyau benzénique) — AzO^2 — AzH. CO. CH^3

ou la nitrodiacétyl-m-phénylènediamine

AzHCOCH^3 — (noyau benzénique) — AzHCOCH^3 — AzO^2

Description : Chauffer peu à peu à 240° en remuant continuellement un mélange de 40 parties de soufre et 10 parties de nitrodiacétyl-m-phénylène diamine. Il se produit un vif dégagement gazeux. On laisse refroidir et l'on pulvérise. Teint le coton non mordancé en jaune très-vif qui peut être rendu plus solide par traitement aux sels de cuivre.

Production d'un colorant monoazoïque sur mordant par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 329724. — 25 février. — 9 juin. — 5 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le diazo de l'acide amido-p-créosotinique :

OH — AzH^2 — (noyau benzénique) — COOH — CH^3

sur l'acide $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonique. Teint la laine mordancée au chrome en nuances noirbleuâtre intenses très stables au foulon et à l'eau bouillante.

Description. — Exemple : 16,7 kil. d'acide amido-p-créosotinique sont diazotés de la façon habituelle. On ajoute le diazo à une solution de 25 kilogrammmes de $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-α_2-sulfonate de sodium additionné d'un peu de carbonate sodique. Poudre noir brunâtre à reflets métalliques.

Production d'une nouvelle matière colorante, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 329866. — 2 mars. — 4 juin. — 8 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'un monoazoïque au moyen de la 2 chloro-4 amido, 4 acidylaniline soit l'acétylchloro-p-phénylènediamine fusible à 133° obtenue par la réduction de la 2-chloro-4-nitro acétalinide : (*Ann. der. Ch. und Pharm.* CLXXXII, p. 108) que l'on combine avec l'acide 1 : 8-dioxynaphtaline 3 : 6 : disulfonique (acide chromotropique). Elimination du groupe acidylé.

Az — H
Az — $COCH^3$
— Cl
AzH^2

Description. — *Exemple :* Diazoter 18,5 kil. d'acétylchloro-p-phénylènediamine, ajouter le diazo à une solution de 32 kilogrammes d'acide 1 : 8-dioxynapthaline 3 : 6-disulfonique. Après réaction ajouter 100 kilogr. de lessive de soude à 6 $^0/_0$ chauffer à l'ébullition pour éliminer le groupe acidylé, neutraliser par l'acide chlorhydrique et précipiter par le sel marin. Teint la laine en bain acide en nuance bleu-violacé très résistant à la lumière unit, très bien.

Production de nouvelles matières colorantes disazoïques primaires teignant directement la laine en noir, par ŒSINGER et Cie, rep. par TAILFER. — (Br. 327988. — 12 juin. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner 1 molécule d'un amidonaphtolsulfo H ou d'un des autres acides sulfoconjugués de l'amidonaphtol 1 : 8-avec 1 molécule du diazo des amines aromatiques simples halogénées en milieu acide et à combiner l'azo avec une seconde molécule du diazo d'un quelconque de ces amines halogénées en bain alcalin ou du diazo d'un amidoazo composé simple de la série benzénique en milieu alcalin et, enfin avec une molécule du diazo d'une amine aromatique simple ou d'un amidoazocomposé en milieu acide. Puis l'azo obtenu est combiné avec une seconde molécule d'une amine aromatique halogénée en milieu alcalin. Teint en noir se rapprochant du campêche.

Description. — 12,5 kil d'aniline chlorée brute (o-et para-mélangées) sont diazotés avec 6,9 kil. de nitrite et 48 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° B. Ajouta 36,5 kil. d'amidonaphtolsulfonate de sodium 1 : 8 : 3 : 6 : puis au bout de quelques heures ajouter à la masse 25 à 30 kilogrammes de carbonate de sodium. Additionner cette solution du diazo obtenu avec 12,75 kil. de monochloraniline brute et précipiter par le chlorure de sodium. Teint en bain acide la laine en noir violet.

Procédé de fabrication de produits colorants résultant de la condensation des nitroso-oxycomposés avec les amines aromatiques ainsi que les leucoindophénols en dérivant, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle (Suisse), rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 330388. — 18 mars. — 26 juin. — 18 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les nitrosooxycomposés et les quinone chlorimides sur les amines aromatiques en présence de l'acide sulfurique avec ou sans addition d'un autre agent, agent de condensation ou diluant, puis réduire pour obtenir les leucoindophénols.

Description. — *Exemple :* Dissoudre à chaud 43 kilogrammes d'o-toluidine dans 80 kilogrammes d'acide sulfurique à 70 $^0/_0$ refroidir par de la glace et ajouter peu à peu 50 kilogrammes de nitrosophénol ($t = 0°$ au plus). Puis lorsque le nitrosophénol a disparu, verser dans une solution aqueuse de carbonate de sodium pour précipiter le produit de condensation. On délaye ce dernier dans de l'eau additionnée de 53 kilogrammes de soude caustique à 31 $^0/_0$ et 50 kilogrammes de sulfure de sodium, on agite deux heures et on précipite par 136 kilogrammes d'acide chlorhydrique, on filtre pour obtenir la p-amidotolyloxyphénylamine ou leucoindophénol qu'on précipite par le bicarbonate de sodium. Aiguilles fusibles à 160° C. On peut réduire en milieu acide avec la limaille de fer ou la poudre de zinc.

Procédé pour la fabrication de préparations solubles dans l'eau de l'o-nitrophényl-β-lactométhylcétone et de ses homologues, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK (Allemagne), rep. par BLÉTRY. — (Br. 327973. — 26 mai. — 7 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de production de produits solubles de l'o-nitrophényl-β-lactométhylcétone et de ses homologues en mélangeant ces substances avec les sels alcalins des acides benzylanilinesulfoniques.

Description. — *Exemple :* 125 kilogrammes d'o-nitrophényl-β-lactométhylcétone et 100 kilogrammes de benzylanilinesulfonate de sodium sont pulvérisés ensemble dans un moulin à boulet. Le produit obtenu est très soluble dans l'eau et la solution donne l'indigo par addition d'alcali.

Procédé de préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés, par les FABRIQUES DE COULEURS D'ANILINE ET D'EXTRAITS, ci-devant ROD. GEIGY (Suisse), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 330487. — 21 mars. — 30 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre avec des sels ammoniacaux ou des sels de bases organiques à une température élevée les dérivés formylés des métadiamines seuls ou en mélange avec les métadiamines elles-mêmes. Matières colorantes du genre phosphines jaune orange.

Description. — Fondre dans une marmite émaillée avec agitation 100 kilogrammes de diformyl-m-toluylènediamine et 25 kilogrammes de chlorure d'ammonium jusqu'à 230 240° C. Maintenir la température jusqu'à ce que l'écume ait disparu et que la fonte soit visqueuse. Laisser refroidir et pulvériser.

Procédé de fabrication de matières colorantes substantives secondaires en partant des éthers dialcoyliques de la monoacétyl-p-diamidohydroquinone, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 328020. — 4 juillet. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter les éthers dialcoyliques de la monoacétyl-p-diamido hydroquinone en les combinant avec l'acide α-naphtylamine 6 ou 7 monosulfonique et en rediazotant ensuite l'amidoazo et en combinant avec l'acide 2-naphtol 6-sulfo ou avec l'acide amido-8-naphtol-6-sulfo et en éliminant le groupe acétylé. Colorants bleu à noir-bleu.

Description. — Exemple : L'éther diméthylique de la diamido hydroquinone peut être obtenu au moyen de l'éther diméthylique de l'amidohydroquinone (Magatti, *Ber.* XIV, 71. Mulhauser, *Ann.*, 207-254. Bassler, *Ber.*, XVII, 2119). On le nitre et on réduit, ou bien on copule cet éther avec un diazo et l'on acétyle l'amidoazo obtenu, et on sépare ensuite les composants et l'on réduit.

H O alcoyl — AzH^2 — O alcoyl — Az(H)(COCH³)

Description. — 2,8 kil. d'acide acétyl 1 : 4-naphtylènediamine-6 ou 7-monosulfonique sont diazotés avec 0,700 kil. de nitrite de sodium et environ 3,6 kil. d'acide chlorhydrique. On verse dans une solution de 2,4 kil. d'acide 2-naphtol-6-sulfonique dissous dans du carbonate sodique. On remue une heure, puis, on fait bouillir avec de la soude caustique. Quand une épreuve traitée par l'acide acétique est violette, on ajoute 0,700 kil. de nitrite et l'on acidule par l'acide chlorhydrique. Repos de quelques heures, puis lediazo est filtré, puis traité par une solution neutre ou légèrement acidulée de 1,530 kil. de chlorhydrate d'éther diméthylique de la diamidohydroquinone.

Procédé de fabrication de matières colorantes monazoïques sur mordants, par Actiengesellschaft fur Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 331121. — 11 avril. — 18 juillet. — 31 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes très stables au foulon et à l'eau bouillante et ayant la constitution ci-contre consistant à réduire les matières colorantes dérivées des diazo du p-nitro-o-amidophénol ou ses dérivés copulés avec des diamines aromatiques ou leurs sulfos ou bien le diazo du p-acétamido-o amidophénol avec des diamines ou leurs sulfos, etc. et à éliminer le groupe acétyle.

AzH^2 — ⬡ — OH ; Az = Az — X

Description. — Exemple : On fait dissoudre 11 kilogrammes de la matière colorante obtenue par le p-nitro-o-amidophénol diazoté et l'acide β-naphtol sulfonique de Schœffer dans 500 litres d'eau. Après avoir ajouté 9 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé on chauffe à 60° environ pour réduire le groupe AzO^2. La réaction est terminée quand la solution dans le carbonate de sodium est bleu-indigo.

Préparation de matières colorantes disazoïques primaires, par Raison Commerciale Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 331375. — 21 avril. — 27 juillet. — 10 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes contenant le radical phénylène-diamine en réduisant à température modérée par un réducteur faiblement alcalin, la matière colorante disazoïque primaire obtenue avec les acides p. amidonaphtoldisulfonique K.-H. ou l'acide p -amidonaphtolsulfonique S et qui renferment le radical-p-nitraniline dans le noyau hydroxyle des acides amidonaphtolsulfoniques.

Description. — Exemple : Faire dissoudre à chaud dans 200 litres d'eau 62 kilogrammes de matière colorante de p-nitranilineamidonaphtoldisulfonate de potassium et après refroidissement ajouter 50 kilogrammes de sulfure de sodium. Quand la réaction est terminée, on précipite par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acide en noir-verdâtre très solide au lavage et à la lumière.

Matière colorante jaune et son procédé de fabrication, par Read Holliday and Sons Limited, rep. par Rinuy. — (Br. 331399. — 21 avril. — 27 juillet. — 10 septembre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer l'acide métadinitrodiphénylamineparasulfonique. Colorant teignant la laine, la soie, le jute, en nuance jaune verdâtre très solide.

Description. — Exemple : Dissoudre 100 parties en poids de cet acide dans 150 parties d'eau. Ajouter 50 parties d'acide azotique porté à 80° C. maintenu entre 80-90° C. pendant une heure environ. La matière colorante se précipite partiellement, et l'on achève la précipitation par le chlorure de sodium.

Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société Anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 331616. — 3 avril. — 1er août. — 22 septembre 1903).

Objet du brevet. — Procédé de production de nouveaux colorants obtenus par oxydation de la quinizarine au moyen de sels dérivant d'acides faibles tels que carbonate de sodium, borate de sodium, phosphate de sodium, phosphate de potassium, acétate de sodium et bicarbonate de sodium et de potassium à une température de 120° C. Il doit y avoir élimination d'hydrogène et condensation de deux molécules de quinizarine.

Description. — Exemple : Chauffer à 120° C. dans un autoclave 10 kilogrammes de quinizarine et 200 kilogrammes d'une solution de carbonate de sodium à 10 °/o pendant 6 heures. Après refroidissement ajouter de la lessive de soude et porter à l'ébullition. Le leuco dérivé jaunâtre obtenu se transforme en un produit bleu On recueille par filtration le produit B en suspension et par acidulation de la liqueur filtrée on obtient le produit A. On peut obtenir le composé B au moyen du composé A en chauffant ce dernier avec les sels ci-dessus indiqués. Le produit B semble donc se produire quand la température est élevée. Le corps A prend naissance par condensation de 2 molécules de quinizarine avec élimination de deux atomes d'hydrogène et le corps B par élimination de quatre atomes d'hydrogène.

Production de colorants substantifs bleus, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 328063. — 18 août. — 21 octobre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des polysulfures alcalins en présence de phénol ou de phénates les acides indophénolthiosulfoniques ou les thiogènes correspondants ainsi que les indophénols produits par oxydation des alcoylparadiamines avec un phénol. Ces colorants teignent le coton en bleu. Ils ont un caractère phénolique très prononcé, et se dissolvent nettement dans les alcalis. Ils ne sont pas précipités par l'air, mais par l acide carbonique et par le sel marin. On peut employer les leucodérivés des indophénols, c'est-à-dire les diphénylamines correspondantes. La sulfonation s'effectue sans peine et les températures peuvent dépasser 140° C.

Description. — Exemple. — Chauffer dans une marmite munie d'un agitateur, à l'air libre et à 136° C. environ 240 kilogrammes de sulfure de sodium, introduire coup sur coup 85 kilogrammes de phénol, 60 kilogrammes de violet de méthylène et 60 kilogrammes de soufre. Distiller ensuite un mélange d'eau et de phénol jusqu'à ce que le thermomètre accuse 142° C., continuer à chauffer au réfrigérant ascendant jusqu'à disparition totale ou presque totale du violet de méthylène. La formation du leucodérivé demande environ 2 heures à 2 heures et demie. Reprendre par 2000 litres d'eau bouillante, filtrer, oxyder par un courant d'air, puis précipiter à chaud par le sel marin, 150 kilogrammes. Après refroidissement filtrer, presser et sécher.

Production d'un colorant vert contenant du soufre, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation (Allemagne), rep. par Chassevent. — (Br. 332104. — 15 mai. — 17 août. — 16 octobre 1903).

AzH^2 — (noyau naphtalénique) — $Az =$ (noyau) — x

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des colorants verts en partant des indophénols préparés pour la combinaison de l'α-naphtylamine ou de ses sulfos avec le p-amidophénol ou ses homologues ou le dérivé chloré du para-amidophénol. En chauffant ces derniers avec du soufre et des sulfures alcalins avec addition de sels de cuivre. Teint le coton directement en nuances vertes très vives.

Description. — Exemple : Dissoudre 20 parties de soufre dans une solution aqueuse de 50 parties de sulfure de sodium. Ajouter 10 parties d'indophénol préparé par oxydation conjointe de l'α-naphtylamine avec le para-amidophénol après addition de 5 parties de sulfate de cuivre cristallisé. Faire bouillir dans un réfrigérant à reflux pendant 20 heures environ. La solution est diluée avec de l'eau chaude, on filtre et précipite le colorant par un courant d'air.

Production de colorants monoazoïques destinés spécialement à la préparation de laques rouges, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation (Allemagne), rep. par Chassevent. — (Br. 332145. — 16 mai. — 17 août. — 16 octobre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide β_1-β_2 oxynaphtoïque avec certains dérivés diazoïques représentés par la formule :

X
— SO^3H
Az = Az

le groupe X représente CH^3, AzO^2, ClO, CH^3 ou autres substitutions analogues. Ces colorants sont très propres à la fabrication de laques.

Description. — Exemple : 187 parties de l'acide p-toluidine, toluidine-sulfonique sont diazotés. Le diazo précipité est mélangé avec une solution froide de 18,8 p. de l'acide $\beta_1\beta_2$-oxynaphtoïque en ajoutant la quantité nécessaire de carbonate sodique pour rendre le liquide alcalin jusqu'à la fin de la réaction. On chauffe à 80° C., le colorant est précipité par le sel marin, lavé et employé à l'état de pâte qui est le plus avantageux.

CH^3
— SO^3H
AzH^2

Production de colorants nouveaux dérivés de l'anthraquinone par Société anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 332261. — 20 mai. — 20 août. — 20 octobre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la matière du brevet français n° 309503 par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique. Colorant teignant le coton non mordancé en bleu pur.

Description. — Exemple : Dans un autoclave, chauffer un mélange de 10 kilogrammes du produit d'oxydation jaune indiqué et de 100 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré à 100° C. jusqu'à ce que le corps jaune ait complètement disparu. Après deux heures, filtrer le colorant qui s'est précipité. Laver. On emploie sous forme de pâte.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthraquinone et de composés intermédiaires pour cette production, par Société Anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 332322. — 23 mai. — 22 août. — 26 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des orthoamido anthraquinones 1 : 5 et 1 : 8 en chauffant les dinitroanthraquinones 1 : 5 et 1 : 8 avec des amines aromatiques mono ou dialcoylées. On transforme les nitroamidoanthraquinones en dérivés dibromés que l'on condense avec des amines primaires aromatiques. Le groupe nitré et l'halogène en position α sont remplacés par un radical alphylamine et l'on a des produits ayant la formule générale.

On peut préparer les sulfos.

AzH alphyl AzH alphyl
CO
Br — 1 2 3 4 5 6
CO
AzH^2

Description.— Exemple : Chauffer rapidement au point d'ébullition un mélange de 50 kilogrammes de dinitroanthraquinone finement pulvérisée et de 500 kilogrammes de diméthylaniline. Dès qu'un échantillon est soluble dans l'acide sulfurique à 60° B. on laisse refroidir, il se dépose de la nitroamidoanthraquinone en cristaux rouge grenat. On dissout la nitroamidoanthraquinone dans l'acide sulfurique à 66° B. et on délaye dans 2000 litres d'eau, 20 kilogrammes de cette solution et l'on fait couler 30 kilogrammes de brome.

Il se forme un précipité rouge vif. On porte à l'ébullition et on recueille par filtration le dérivé dibromé. On chauffe 20 kilogrammes de ce dérivé dibromé à l'ébullition avec 150 kilogrammes de paratoluidine le tout étant additionné d'acétate de sodium. La couleur devient violette. On laisse refroidir, puis on dilue dans 100 à 200 kilogrammes d'alcool. On obtient une poudre cristalline noire. 10 kilogrammes de ce produit sont dissous dans 100 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté chaud, on ajoute peu à peu 20 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 %. On chauffe à la température de

70 à 80° C jusqu'à solubilité dans l'eau chaude. On verse enfin sur l'eau glacée qui précipite une grande partie du colorant. Le reste est précipité par le chlorure de sodium. On obtient ainsi une poudre noir-bleuâtre.

Production de quinonephénolimide, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle (Suisse), rep. par DONY. — (Br. 332884. — 8 juin. — 7 septembre. — 10 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser une molécule d'un nitrosophénol avec une molécule d'un phénol en présence de l'acide sulfurique moyennement concentré à une température inférieure à 40° C., puis transformation en leucoindophénol par réduction.

Description. — *Exemple :* 122 parties de paraxylénol (OH, CH^3 — CH^3 1 : 2 : 5) sont broyés avec 85 parties d'acide sulfurique à 70 % dans une marmite munie d'un agitateur, de manière à en former une bouillie fine qu'on refroidit de 0° à 5° C. et dans laquelle on introduit peu à peu, en ayant soin de maintenir cette température 12,3 p. de paranitrosophénol ; après addition de tout le nitrosophénol, on agite jusqu'à sa disparition complète et l'on verse ensuite 200 parties de soude caustique à 30 % diluée dans de l'eau et de la glace. On obtient ainsi le sel sodique de l'indophénol sous forme d'aiguilles vertes brillantes ; cet indophénol a la constitution :

CH^3
O = [C₆H₄] = Az — [C₆H₂] — OH
CH^3

Précipité de son sel de sodium et cristallisé dans l'alcool il forme des cristaux rouges fusibles à 154° C. Il est identique avec celui que l'on prépare par oxydation du p-amidophénol et du paraxylénol. On obtient son leucodérivé par réduction au moyen de la poudre de zinc en liqueur acétique ou par les sulfures alcalins.

Production de nouveaux colorants monoazoïques pour laines, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par DONY. — (Br. 332885. — 8 juin. — 7 septembre. — 10 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saponifier par des agents saponifiants ou réducteurs les monoazos résultant de la combinaison des diazos des acidyldiamidophénoléthers ou des nitroamidophénoléthers de la formule générale :

C. Alkyl — AzH^2 — [noyau] — AzH. Acidyl — y

ou

C. Alkyl — [noyau] — AzH^2 ; AzO^2 — ; y

(où *y* peut désigner un hydrogène, un radical alkylé, ou chloré ou un autre halogène, un radical oxyalkyl ou sulfoné, etc.) avec les acides péridioxynaphtolsulfoniques. On obtient ainsi des colorants de nuances claires et solides à la lumière et très uniformes pour laine.

Description. — *Exemple* : 20,8 kil. de monoacétylorthométaamidoparacrésol éther sont diazotés par 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite de sodium. On fait couler le diazo obtenu dans 32 kilogrammes d'acide dioxynaphtaline disulfonique (OH — OH — SO^3H — SO^3H 1 : 8 : 3 : 6) dissous dans l'eau additionnée de carbonate de sodium. Puis, après combinaison on ajoute 150 kilogrammes de soude caustique à 30 % ; on chauffe pour éliminer le groupe acétyl, on neutralise et précipite par le sel marin. Teint la laine, en bain acide, en nuances blanchâtres très solides à la lumière.

Préparation de colorants nouveaux de la série du triphénylméthane, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 332926. — 9 juin. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet : Procédé consistant à condenser une molécule de benzaldéhyde avec 2 molécules de monoalcoyl-o-amido-p-crésol, ayant pour formule générale :

CH^3 — [noyau] — AzHR — OH

à préparer ensuite le dérivé pyranique par élimination d'eau du dérivé du triphénylméthane résultant, et oxyder le leucodérivé.

Description. — *Exemple* : Chauffer au bain-marie un mélange de 14 kilogrammes d'o chlorobenzaldéhyde, 37,2 kil. de sulfate d'o-méthylamidoparacrésol et de 500 kilogrammes d'alcool à 50 % jusqu'à départ de l'aldéhyde. On sépare par filtration la base du triphénylméthane ainsi obtenue, on lave et fait sécher. On dissout ensuite ce produit dans 240 kilogrammes d'acide sulfurique à 87 % et l'on chauffe à 100° jusqu'à ce que le produit de la réaction soit devenu insoluble dans la soude caustique. Ce point atteint, le dérivé pyranique obtenu est précipité par un excès d'alcali. On oxyde en dissolvant la masse dans 1 000 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 5 % et l'on chauffe cette solution additionnée de 100 kilogrammes de chlorure de sodium et de quantité suffisante de chlorure ferrique, jusqu'à ce que la coloration n'augmente plus : On fait sécher la matière colorante qui a pour formule :

O ; Cl ; CH^3 — HAz — [noyau] [noyau] — $AzHCH^3$; — CH^3 ; C ; [noyau] — Cl

Poudre brun-rouge soluble dans l'eau. Elle teint la laine, la soie, le coton tanné en nuances rouge clair très solides à la lumière et résistant à l'action des alcalis.

Production d'un colorant sulfuré noir au moyen du dinitrophénol ($HO - AzO^2. AzO^2$. 1 : 2 : 4), par Société pour l'industrie chimique, à Bâle, rep. par Dony. — (Br. 333096. — 12 juin. — 11 septembre. — 14 novembre 1903.)

Objet du brevet : Procédé consistant à chauffer du dinitrophénol avec du soufre et des sulfures alcalins à une température modérée en évitant de dessécher la masse fondue avant la formation du colorant.

Description. — Exemple : Fondre dans un récipient à réfrigérant ascendant, ouvert ou fermé, 10 kilogrammes de dinitrophénol 1 : 2 : 4 avec un mélange polysulfuré, résultant de 40 kilogrammes de sulfure de sodium et de 10 kilogrammes de soufre, et l'on chauffe la masse fondue pendant 4 à 5 heures à 115-120° C (température intérieure). Déjà au bout de 3 heures le colorant est formé, on peut hâter cette formation en chauffant progressivement et lentement à 140° C. et l'on termine à cette température.

Procédé de production d'acides anthraquinone-α-sulfoniques, par Société Anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 333144. — 17 juin. — 14 septembre. — 16 novembre 1903.)

Objet du brevet : Procédé consistant à préparer directement les acides anthraquinonesulfoniques en sulfonant l'anthraquinone par l'acide sulfurique en présence du mercure et de ses composés.

Description. — Exemple : 100 kilogrammes d'anthraquinone, 100 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 $^0/_0$ d'anhydride sont mélangés avec 800 grammes de sulfate mercurique finement pulvérisé. On chauffe à 150-160° jusqu'à ce que l'anhydride sulfurique ait disparu, ce qui a lieu au bout d'une heure ou deux environ. On dilue alors la masse dans 1 200 litres d'eau, on filtre et l'on chauffe le filtratum à 80° C. et l'on additionne de 50 litres de solution saturée de chlorure de potassium. Le sel potassique de l'acide α-sulfoné se dépose déjà à chaud. On laisse refroidir à 50-40° C. et l'on recueille l'acide et l'eau, enfin on précipite par l'acide chlorhydrique. Chauffé à 180° C. avec de l'ammoniaque à 20 $^0/_0$ cet acide donne l'α-amidoanthraquinone, chauffé avec la monométhylamine il donne l'α-méthylamido-anthraquinone.

Préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques, par Nutto, Hold et Ruegg (France), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333212. — 19 juin. — 15 septembre. — 19 novembre 1903.)

Objet du brevet : Procédé consistant à chauffer un mélange de benzidine et de β-naphtol à une température assez élevée pour obtenir en dehors de la mono et dinaphylbenzidine de Mertz et Strasser un autre dérivé qui par sulfonation donne un composé diazotable.

Description. — Exemple : On chauffe 12 heures, en vase clos, un mélange de 37 kilogrammes de benzidine, 29 kilogrammes de β-naphtol, 22 kilogrammes de chlorure de calcium à une température de 200 à 250° C. On traite par l'eau, on élimine le naphtol et la benzidine. Le produit obtenu est une poudre gris bleuâtre fusible à 245-252°. On sulfone avec 10 parties d'acide sulfurique concentré pour une partie de produit. On chauffe deux heures à 90-100° C. Quand un échantillon est soluble dans l'ammoniaque diluée, on verse 100 parties d'eau froide et l'acide se précipite. 30 kilogrammes de l'acide sulfonique transformé en sel de soude sont acidulés pas l'acide chlorhydrique à 20° B, puis diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite. Le diazo est séparé par filtration, puis délayé dans l'eau froide et versé dans une solution froide de 14 kilogrammes d'acide salicylique alcalinisée par la soude. On chauffe lentement, on fait bouillir, et on précipite la matière colorante par le chlorure de sodium. Teint la laine en bain acide en jaune d'or, très soluble à la lumière.

B. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

PRODUITS ORGANIQUES POUR MATIÈRES COLORANTES ET AUTRES

Acides sulfoconjugués d'aldéhydes aromatiques. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 731139. — 30 octobre 1902. — 16 juin 1903.)

Les acides sulfoconjugués des méthylbenzènes par exemple sont oxydés en présence d'anhydride sulfurique.

Le sel de sodium de l'acide métaméthylbenzaldéhyde disulfoné cristallisé de l'alcool méthylique à 80 $^0/_0$ se présente sous la forme d'aiguilles ou de tablettes blanches, renfermant de l'eau de cristallisation et aussi de l'alcool méthylique. Ces cristaux sont facilement solubles dans l'eau. Ils forment avec la phénylhydrazine une hydrazone jaune facilement soluble.

Nouveau colorant pour laine. Hermann Schrader, à Hönningen. — (Br. américain 735599. — 19 mars. — 4 août 1903.)

La laine est mordancée et teinte avec une combinaison de mordants métalliques (chrome) et les acides organiques de la vinasse ayant pour composition COOH. $CH^2Az (CH^3)^3OH$.

Procédé de réduction des dérivés nitrés. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 738404. — 19 août 1901. — 8 septembre 1903.)

Les dérivés nitrés peuvent être transformés en leur dérivé amidé correspondant par traitement au cuivre en liqueur chlorhydrique. Le cuivre peut être régénéré par électrolyse.

Ethers alkyloxyalkylidéniques de l'acide salicylique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 740628. — 3 juillet. — 6 octobre 1903.)

Ces éthers sont des liquides incolores ou colorés en jaune, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloro-

forme et le benzène. Leur solution alcoolique est colorée en violet par le chlorure ferrique, ils possèdent des propriétés thérapeutiques importantes. L'un d'eux, sous l'influence des acides étendus se décompose en acide salicylique, aldéhyde formique et alcool.

Désinfectant. R. G. Groppler, à Berlin. — (Br. américain 740424. — 11 août 1900. — 6 octobre 1903.)

On dissout du savon dans une solution concentrée de formaldéhyde, on chauffe jusqu'à liquéfaction complète du savon, puis on laisse refroidir.

Procédé de préparation d'un acide benzylnaphtylaminesulfonique. Levinstein Limited, à Manchester. — (Br. américain 722861. — 22 décembre 1902. — 17 mars 1903.)

On chauffe avec du chlorure de benzyle l'acide $\alpha_1\alpha_4$-naphtylaminesulfonique. Cet acide donne par combinaison avec des dérivés diazoïques des composés amidoazoïques des matières colorantes bleues qui donnent sur laines des teintes plus intenses et plus brillantes que les matières colorantes correspondantes obtenues avec le même acide non benzylé.

Nouveaux dérivés de l'anthracène. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 722719. — 6 décembre 1902. — 17 mars 1903.)

On obtient ces dérivés en traitant par des oxydants des α-alphylamidoanthraquinones renfermant un groupe hydroxyle en position α par rapport au groupe alphylamido et isolant du mélange le produit de la réaction.

La 1-paratolylamido-2 4-dioxyanthraquinone, traitée par une solution aqueuse d'acide chromique, fournit un dérivé qui, à l'état pur se présente sous la forme d'aiguilles dures, brillantes, solubles à chaud dans l'acide acétique glacial, très facilement solubles dans la pyridine bouillante avec une coloration bleue très franche, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte-bleuâtre et insoluble dans la soude caustique.

Procédé de préparation de cétylguaïacyl. M. W. Beylick, à Burbank Cal. — (Br. américain 736061. — 18 octobre 1901. — 11 août 1903.)

On ajoute du guaïacol à de l'alcoolate de sodium, on obtient ainsi une solution alcoolique de sodium guaïacyl qu'on mélange à du blanc de baleine, le tout est chauffé environ 3 heures à 83°C. On traite le produit de la réaction par la glycérine afin d'isoler le cétylguaïacyl. Ce produit a pour formule $C^{23}H^{40}O^2$, c'est un phénol diatomique et monobasique plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et les huiles mais insoluble dans l'eau. Il fond à 15°C.

ANTHRACÈNE

Procédé de préparation de matières colorantes bleues. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 724789. — 7 décembre 1901. — 7 avril 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en fondant à haute température de la β-amidoanthraquinone avec un alcali caustique. Ce produit de la fusion doit être oxydé soit en insufflant de l'air dans sa solution aqueuse, soit en ajoutant du nitrate de potassium à la masse en fusion.

On sépare par filtration la matière colorante qui s'est formée et on la réduit en solution alcaline, il se forme un composé de réduction qu'on peut séparer par cristallisation d'un autre qui reste en solution.

Ces matières colorantes sous leur forme réduite ou non réduite, sont cristallines, ont la couleur de l'indigo et sont à peu près insolubles dans l'eau, la soude caustique en solution et les acides minéraux. L'une de ces matières colorantes est difficilement soluble dans l'aniline, la quinoléine et la nitrobenzine, tandis que l'autre est très soluble dans ces solvants.

Matière colorante dérivée de l'anthraquinone. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 739145. — 16 janvier 1902. — 15 septembre 1903.)

On n'indique pas de préparation, mais simplement qu'elle peut être obtenue au moyen de la β-amidoanthraquinone. C'est une substance brune à peu près insoluble dans l'eau. Elle donne avec la soude caustique et l'hydrosulfite de sodium une couleur bleue qui devient verte et jaune lorsqu'elle est convenablement traitée par l'air.

Matière colorante bleue. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 739579. — 9 juillet 1902. — 22 septembre 1903.)

De même que pour la matière colorante du brevet précédent, on ne donne pas de procédé de préparation. On se borne à dire qu'elle peut être obtenue de la β-amidoanthraquinone et d'un halogène. Elle donne sur coton non mordancé des teintes bleues qui, après développement à l'air peuvent être traitées par des solutions d'hypochlorites, correspondant à 1/4 % de chlore actif, à une température de 15°C., et cela pendant 10 minutes, sans changement appréciable.

Matières colorantes anthraquinoniques bleues. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 734866. — 2 mai-28 juillet 1903.)

Ces matières colorantes sont des acides polysulfoniques obtenus en traitant par des agents sulfonants les produits de condensation obtenus en chauffant avec une amine aromatique les acides sulfonés des amidoanthraquinones halogénées.

On chauffe par exemple l'acide 1-5-bromo-amidoanthraquinone sulfonique avec la paratoluidine et le produit obtenu est transformé en acide polysulfonique par l'acide sulfurique fumant faible à l'état sec la matière colorante ainsi obtenue est une poudre bleue foncée facilement soluble dans l'eau en donnant des solutions bleues facilement précipitées par le sel, mais non pas par un excès de carbonate de sodium ou de soude caustique. Cette solution passe au violet sous l'action de l'acide chlorhydrique et reprend sa couleur initiale si on neutralise avec de l'ammoniaque.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant des solutions faiblement colorées en bleu qui tournent successivement en rouge puis en violet par addition de glace, tandis qu'un précipité bleuâtre se sépare.

Sur la laine non mordancée ou chromée, cette matière colorante donne des teintes bleues solides.

Matières colorantes dérivées de l'anthracène. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 738614. — 16 octobre 1900. — 8 septembre 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en transformant en dérivé halogéné la sulfométhylènedianthraquinone, puis fondant ce produit avec de la toluidine. Sulfonées ces matières colorantes sont solubles dans l'eau avec des colorations variant du vert au bleu. Elles teignent en vert-bleu la laine non mordancée ou mordancée au chrome. Elles se dissolvent avec une solution vert-bleu dans l'aniline et dans l'alcool. Dans l'acide sulfurique concentré elles se dissolvent avec des colorations variant du violet-rouge au bleu-rouge qui passent en vert ou vert bleuâtre par addition d'acide borique.

MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ACRIDINE

Matières colorantes jaunes dérivées de l'acridine. SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (Br. américain 730771. — 6 août 1902. — 9 juin 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant les leucodérivés correspondant aux amidoacridines par l'aldéhyde acétique en solution aqueuse et en présence d'un acide minéral. Celle qui est obtenue de la sorte en opérant sur le leucodérivé du jaune d'acridine se présente sous la forme d'une poudre brun-rouge, facilement soluble dans l'eau froide en donnant une solution orange fluorescente. Elle se dissout difficilement dans l'alcool froid, est insoluble dans l'éther et le benzène, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-rouge, et une intense fluorescence. Sur le cuir et le coton mordancé elle donne des teintes orange clair.

Matières colorantes jaunes ou orangées dérivées de l'acridine. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 739117. — 7 août 1902. — 15 septembre 1903.)

Ces matières colorantes qui sont alkylées non seulement à l'azote acridinique, mais encore dans les groupes amidos sont obtenues en chauffant à haute température les leucodérivés des matières colorantes amidoacridiniques dans une solution alcoolique d'acide chlorhydrique faible et en les oxydant ensuite. Elles ont pour formule générale :

CH^3 — Alkyl, X — Az ; CH^3 — C — Az — Alkyl, S ; CH^3 — Az — X, Y

dans laquelle S représente un radical acide et XY des radicaux alkyliques ou de l'hydrogène. Elles se présentent sous la forme de poudre brun-rouge facilement soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. Elles se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en formant une solution jaune fluorescente. Elles teignent le cuir et le coton mordancé au tanin en jaune ou jaune orange. Elles présentent la même solidité à l'ammoniaque et au carbonate de sodium que les matières colorantes de la même série.

MATIÈRES COLORANTES DIVERSES

Matières colorantes rouges. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 73822. — 14 avril. — 8 septembre 1903.)

Ces matières colorantes pour lesquelles le Journal du « Patent Office » n'indique ni la préparation ni la formule générale se présentent à l'état sec sous la forme de poudres rouges ou brunes solubles dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration rouge. Leur solution alcoolique est fluorescente. Elles se dissolvent dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration jaune. De cette solution la glace précipite un corps rouge, elles teignent en rouge la laine, la soie et le coton mordancé au tanin.

Procédé de teinture en brun. E. A. FOURNEAUX, à New-York. — (Br. américain 739071. — 6 décembre 1902. — 15 septembre 1903.)

On obtient des teintes brunes sur coton et soie en oxydant, sur ou dans la fibre, un composé aromatique métadiamidé appartenant à la série du benzène.

MATIÈRES COLORANTES AZOIQUES

Matière colorante azoïque rouge. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 733280. — 3 avril. — 7 juillet 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant au β-naphtol le diazo de l'acide orthochlorotoluidine parasulfonique obtenu lui-même par nitration de l'acide orthochlorotoluèneparasulfonique.

Le sel de sodium de cette matière colorante se présente sous la forme d'une poudre rouge peu soluble dans l'eau chaude et l'alcool, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu-rouge et dans l'acide acétique glacial avec une coloration jaune-orange. Les acides minéraux précipitent des flocons rouges de sa solution aqueuse.

Matière colorante azoïque brun-rouge. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 737445. — 10 avril. — 25 août 1903.)

Cette matière colorante peut être obtenue au moyen de l'acide anthranilique et du paracrésol. Elle se dissout dans l'eau chaude avec une coloration brun rouge passant à l'orange par addition d'un peu de soude caustique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge jaunâtre. Par réduction, elle fournit de l'acide anthranilique et de l'amidoparacrésol.

Matière colorante azoïque violet-rouge. FARBWERKE autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœschst-s/M. — (Br. américain 337967. — 14 janvier. — 1[er] septembre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en diazotant l'acide β-1-naphtylamine-α-1-α-3-β-4-trisulfonique, traitant ce diazo par les carbonates alcalins et combinant l'acide naphtalène-2-1-diazo-oxy-3-7-disulfonique avec le β-naphtol. Elle se présente sous la forme d'une poudre brun noir facilement soluble dans l'eau avec une coloration rouge si la matière colorante a été précipitée par le sel de sa solution acide et au contraire se dissolvant dans l'eau avec une coloration bleue si elle a été précipitée par le sel de sa solution alcaline. Elle se dissout avec une coloration bleue dans le carbonate de sodium. Cette coloration passe au rouge fuchsine par addition de soude caustique. Elle est soluble en bleu dans l'ammoniaque, en violet dans l'acide sulfurique concentré. Elle donne sur laine des noirs solides par traitement au chrôme après teinture.

Procédé de préparation d'une matière colorante azoïque bleue. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 739118. — 4 février. — 15 septembre 1903.)

Cette matière colorante pour laine est obtenue en combinant avec un acide chromotrope le diazodérivé d'un éther dialkylé de la monoacétylparadiamidohydroquinone puis en se débarrassant par les moyens connus du groupement acétyle. Elle a pour formule générale :

$$H^2Az - C^6H^2(O\,Alkyl)(O\,Alkyl) - Az = Az - C^{10}H^3(OH)(OH)(SO^3Na)(SO^3Na)$$

C'est une poudre de couleur foncée, facilement soluble dans l'eau chaude avec une coloration vert-bleu. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue qui passe au rouge violet par addition d'eau.

Matière colorante azoïque rouge. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 739069. — 4 septembre 1901. — 15 septembre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à la 1-phényl-5-pyrazolone le diazodérivé de l'acide 3-amido-4-crésol-5-sulfonique. C'est une poudre orangée difficilement soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et le benzène. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune rougeâtre. En bain acide, elle teint la laine en jaune et forme une laque de chrôme rouge.

Matière colorante azoïque rouge. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 741029. — 26 mars. — 13 août 1903.)

On obtient des laques rouges en transformant en un sel métallique insoluble, la matière colorante azoïque obtenue en combinant l'acide paradiazoamidobenzène orthosulfonique avec l'acide β¹-β²-oxynaphtoïque. Ces laques sont remarquables par leur couleur brillante et leur solidité à l'air, l'eau et l'huile.

Procédé de préparation de matières colorantes disazoïques. K. ŒHLER ANILIN UND FARBENFABRIKEN, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 740767 et 740767. — 31 mars. — 6 août 1903.)

On obtient des matières colorantes disazoïques de la formule générale suivante :

$$C^6X^3.\ \overset{(1)}{AzO^2}.\ \overset{(2)}{OH}.\ \overset{(6)}{Az = Az}.\ C^{10}H^3\overset{(2)}{AzH^2}\overset{(5)}{OH}.\ \overset{(7)}{SO^3Na}.\ \overset{(1)}{Az = Az} - R,$$

en combinant en solution alcaline le diazodérivé des amines de la formule générale :

$$C^6X^3\overset{(1)}{AzO^2}\overset{(2)}{OH}.\ AzH^2,$$

avec les matières colorantes monoazoïques résultant de la réaction des dérivés diazoïques de la série du benzène sur l'acide 2-5-amidonaphtol-7 sulfonique en solution acide. Dans les formules ci-dessus : X peut représenter H, CH^3, AzO^2, Cl, SO^3H, COOH.

On obtient, par exemple des matières colorantes de la formule :

$$C^6H^2.\ \overset{(6)}{AzO^2}.\ \overset{(4)}{AzO^2}\overset{(1)}{OH}\overset{(2)}{Az} = \overset{(6)}{Az}.\ C^{10}H^3\overset{(2)}{AzH^2}.\ \overset{(3)}{OH}.\ \overset{(7)}{SO^3Na}.\ \overset{(1)}{Az} = Az - R,$$

dans laquelle R représente un résidu benzénique en faisant réagir en solution alcaline le diazo-dérivé de l'acide picramique sur la matière colorante monazoïque résultant de la combinaison en solution acide de l'acide diazoparanitraniline orthosulfonique avec l'acide 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique. C'est une poudre grise se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge vineuse. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration violette qui tourne au bleu sous l'action de la soude caustique et au rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique. Elle donne sur laine, après addition de mordant de chrome au bain de teinture, des teintes bleu-noir remarquablement solides à la lumière, aux acides, aux alcalis et au lavage.

Dans le brevet 740767 on revendique les matières colorantes ayant la formule générale indiquée ci-dessus dans laquelle R représente un résidu naphténique. On fait réagir le diazo de l'acide picramique sur la matière colorante qui résulte de la combinaison de l'acide diazo-β-naphtylamine-3 6 disulfonique avec l'acide 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique. Les propriétés sont sensiblement les mêmes que celles de la matière colorante précédemment décrite.

MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

Matière colorante sulfurée bleue. LEVINSTEIN LIMITED, à Manchester. — (Br. américain 732090. — 10 juin 1902. — 30 juin 1903.)

On fait un mélange d'orthochloroparamidophénol et d'orthotoluidine monoalcoylée qu'on oxyde pour former un indophénol qu'on réduit et transforme en paramonoalcoylamidométatolylparaoxymétachloroparaoxyphénylamine qui a probablement la constitution :

$$\text{Alcoyl Az} \overset{(4)}{} - \overset{(3)}{C^6H^3CH^3} - \overset{(1)}{AzH} - C^6H^3\overset{(4)}{(OH)}\overset{(3)}{Cl}$$

et se présente sous la forme d'une poudre blanche peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, très peu soluble dans le benzène et devient bleue par exposition à l'air. Ce produit intermédiaire chauffé avec du soufre et un sulfure alcalin fournit une matière colorante bleue soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue et dans la soude caustique avec une coloration violet-rouge. Elle donne sur coton non mordancé des teintes indigo bleu d'une grande solidité au lavage et à la lumière.

Matière colorante substantive sulfurée. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 735775. — 16 mars 1901. — 11 août 1903.)

On traite le dinitrométadichlorobenzol par un agent thionisant puis par un corps aromatique oxyamidé et on fond le produit ainsi obtenu avec du soufre et du sulfure de sodium.

La matière colorante obtenue en fondant avec du soufre et du sulfure de sodium la orthoparadinitrothiocyanoparahydroxydiphénylamine est une poudre noire soluble dans l'eau renfermant un sulfure alcalin en donnant une solution noir-verdâtre dans laquelle l'acide chlorhydrique produit un précipité floconneux noir. Elle est insoluble à froid dans l'acétone, le benzène, l'acide acétique glacial et l'alcool. Elle donne sur coton non mordancé, des teintes qui tournent au bleu par exposition à l'air chaud.

Matière colorante sulfurée indigo-bleu. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. américain 736403. — 21 mai. — 18 août 1903.)

On chauffe en solution aqueuse l'indophénol

$$OH - \langle\quad\rangle - Az = \langle\quad\rangle = O$$

avec du soufre et un sulfure alcalin employant au moins 4 atomes de soufre pour une molécule du sulfure alcalin. Cette matière colorante est insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans les alcalis dilués avec une coloration bleu-vert, dans les sulfures alcalins avec une coloration violette. Elle donne sur coton non mordancé des teintes ternes bleu-vert qui sous l'action des oxydants sont transformées en bleu-indigo.

Matière colorante sulfurée bleue. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. américain 736380. — 21 mai. — 18 août 1903.)

On chauffe la paradioxydiphénylamine avec du soufre à une température supérieure à 180° C. La matière colorante obtenue est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis caustiques et l'acide sulfurique chaud avec une coloration bleue et dans les sulfures alcalins avec une coloration bleu-vert. Elle donne directement sur coton non mordancé des teintes bleu indigo.

Matières colorantes sulfurées jaunes. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. américain 738027. — 20 avril. — 1er septembre 1903.)

On obtient ces matières colorantes en fondant des dérivés nitrodiacétylamidés avec du soufre et des amines aromatiques lourdes qui, chauffées seules avec du soufre, ne pourraient donner de matières colorantes sulfurées. Elles se présentent sous la forme de poudres jaunes, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brune. Dissoutes dans une solution chaude de sulfure de sodium elles teignent le coton en jaune.

Matières colorantes substantives noires renfermant du soufre. SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES, à Saint-Denis. — (Br. américain 740465. — 5 février 1901. — 6 octobre 1903.)

D'après la *Gazette Officielle* qui ne donne qu'un résumé insuffisant de ce brevet, ces matières colorantes seraient obtenues en faisant réagir un sulfochlorodérivé aromatique sur des diphénylamines substituées renfermant moins de deux groupes amido pour un groupe hydroxy. L'une d'elle est facilement soluble dans l'eau. Elle donne sur coton non mordancé des teintes bleu-noir sur lesquelles les oxydants énergiques, tels que le bichromate, ont peu d'influence.

Matière colorante sulfurée verte. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, Berlin. — (Br. américain 741030. — 23 juillet. — 13 octobre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec des polysulfures alcalins en présence de cuivre l'indophénol

$$AzH^2 - C^{10}H^6 - Az = C^6H^4 = O.$$

C'est une poudre vert foncé insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les sulfures alcalins, légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue et dans les alcalis caustiques avec une coloration verte, teignant en vert le coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée bleue. L. CASSELLA et Co, Francfort-s/M. — (Br. américain 742189. — 17 avril. — 27 octobre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec des polysulfures la paramidotolylparaoxychlorophénylamine. Elle se présente sous la forme d'une poudre bleu-foncé insoluble dans l'eau pure et l'alcool, facilement soluble avec une coloration bleu-foncé dans l'acide sulfurique concentré. Elle se dissout aisément dans l'eau additionnée de sulfures alcalins et donne sur coton non mordancé des teintes indigo-verdâtre solides au lavages, aux acides et à la lumière.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE

Procédé d'obtention d'un oxyde cuivreux magnétique. George Westinghouse. — (Br. américain 743732 et 743733. — 15 avril — 10 novembre 1903.)

On oxyde du cuivre fondu en présence d'oxyde magnétique dans un four à revêtement basique ou neutre. On peut encore dissoudre de l'oxyde magnétique et de l'oxyde cuivreux fondu.

Procédé d'extraction du chrome des minerais de ferrochrome. Chemische Fabrik Griesheim Electron, à Griesheim s/M. — (Br. américain 743668. — 6 février. — 10 novembre 1903.)

On obtient des dérivés du chrome en chauffant les minerais avec de l'acide sulfurique et un agent d'oxydation puis en faisant ou non passer un courant électrique sur la solution.

Procédé et appareil pour l'extraction de l'or et de l'argent de leur solution cyanurée. J. A. Oyden, à Deadwood S. D. — (Br. américain 743550. — 6 août 1902. — 10 novembre 1903.)

Procédé d'obtention d'acier. W. B. Brookfield, à Syracuse N. Y. — (Br. américain 744031. — 14 juin. — 17 novembre 1903.)

On fond de 70 à 94 parties de fer avec de une à cinq parties de chrome et de 5 à 15 parties de molybdène.

Le même. — (Br. américain 744032.)

On fond de 60 à 94 parties de fer, avec de 5 à 25 parties de tungstène et de 1 à 15 parties de chrome.

Le même. — (Br. américain 744032.)

On fond de 45 à 97 parties de fer avec de 1 à 15 parties de chrome, de 5 à 25 parties de tungstène et de 1 à 15 parties de molybdène.

Le même. — (Br. américain 744033, 744034 et 744035.)

Ne sont que des variantes des brevets précédents.

Obtention de silicium métallique. F. J. Tones, à Niagara Falls. — (Br. américain 745122. — 22 janvier 1902. — 24 novembre 1903.)

D'après ce brevet on mélangerait un composé oxygéné du silicium avec du charbon et chaufferait dans un four de façon à réduire, fondre et éliminer au fur et à mesure de sa formation le silicium fondu.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. John Herman, à Lincoln Nebr. — (Br. américain 740014. — 19 novembre 1902. — 29 septembre 1903.)

Les minerais de cuivre renfermant du fer sont lixiviés avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir comme sous-produits des sels ferreux que l'on transforme en chlorure ferrique. Le chlorure ferreux et l'acide libre sont utilisés pour la dissolution des oxydes et carbonatés de cuivre. L'acide est régénéré par déposition électrolytique du cuivre en solution. La liqueur de lessivage peut être additionnée de chlorure alcalin.

Procédé de traitement des minérais de zinc. Ch. Roger, à Kew Australie. — (Br. américain 740372. — 21 octobre 1901. — 29 septembre 1903.)

Les minerais sulfurés sont partiellement transformés en sulfite par grillage, puis lixiviés chauds par de l'acide sulfurique dilué, on répète ensuite le grillage et la lixiviation jusqu'à ce que l'on ait extrait suffisamment de zinc et de soufre.

Traitement des minerais sulfurés. Amédée Sébillot, à Paris. — (Br. américain 740701. — 10 janvier 1902. — 6 août 1903.)

Les minerais sulfurés sont sulfatés par l'acide sulfurique en vase clos et à une température supérieure à son point d'ébullition, on récupère l'acide sulfurique employé et on calcine le minerai sulfaté à une température de 700° C environ afin de décomposer le sulfate de fer et ainsi éviter sa dissolution ultérieure par le lixiviant.

Traitement des solutions de cyanure ayant servi au traitement des minerais. W. H. Davis, à Boulder Col. — (Br. américain 741231. — 3 juillet 1902. — 13 octobre 1903.)

Les solutions pendant ou après le traitement des minerais sont additionnées d'une solution alcaline et soumises à un courant électrique alternatif.

Traitement des minerais. C. E. Balser et A. W. Burnwell, à Cleveland Ohio. — (Br. américain 741439. — 23 décembre 1902. — 13 octobre 1903.)

Les minerais renfermant du cuivre, du nickel, du fer et un métalloïde sont traités par le chlore qui transforme tout en chlorure, on chauffe pour chasser la combinaison du chlore et du métalloïde. On fait ensuite une solution des chlorures métalliques qu'on transforme en sulfates, on sépare le cuivre par électrolyse, on neutralise la solution, puis avec un courant insuffisant pour précipiter le fer on électrolyse pour séparer le nickel.

Procédé de traitement des minerais de plomb, d'argent et de zinc. Salomon Ganelin, à Berlin. — (Br. américain 741653. — 25 janvier 1900. — 20 octobre 1903.)

Ce procédé consiste à mélanger les substances renfermant des oxydes métalliques avec un sel fondu susceptible de dissoudre ces oxydes.

Procédé d'extraction des métaux lourds au moyen du chlore. J. Savelsberg, à Papenburg. — (Br. américain 741840. — 30 mars. — 20 octobre 1903.)

Les substances renfermant des sulfures métalliques sont mises en suspension dans l'eau avec de l'oxyde de fer et un sel capable de réagir sur l'acide sulfurique généré pendant l'opération, puis on fait passer du chlore et un courant d'air. On décante pour séparer le liquide qui renferme de l'hydroxyde de fer on filtre ensuite et électrolyse la solution en renvoyant le chlore pour le traitement d'une nouvelle quantité de liqueur.

Traitement des minerais réfractaires. Métal Volatilization C°, Philadelphie. — (Br. américain 741712. — 23 janvier 1900. — 20 octobre 1903.)

On fait un mélange des minerais de soufre et d'un chlorure alcalin ou alcalino-terreux en proportion telle qu'avec de l'oxygène en excès il puisse se former un chlorure ou oxychlorure du métal à extraire et un sulfite alcalin ou alcalino-terreux ; le mélange est chauffé en présence d'air à une température à 900° C. de façon à volatiliser le chlorure ou l'oxychlorure métallique formé.

Appareil pour la production de l'acier. H. Johnson, à Brunswick, Australie. -- (Br. américain. — 27 décembre 1901. — 27 octobre 1903.)

Acier. R. A. Hadfield, à Sheffield. — (Br. américain 743715. — 24 juin 1901. -- 10 novembre 1903.)

Dans le procédé pneumatique on régularise l'oxydation du métal fondu par des additions de manganèse.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé pour la production électrolytique d'hydroxylamine. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof près Mannheim. — (Br. allemand 137697, du 25 février 1902. — Addition au brevet 133457, du 26 juillet 1901.)

Le procédé pour la production d'hydroxylamine par réduction électrolytique de l'acide nitrique est modifié en ce sens qu'à la place de l'acide sulfurique, on peut employer tout autre électrolyte acide pour effectuer la réduction.

Appareil pour l'obtention électrolytique de brome au moyen de lessives résiduaires qui en contiennent. Dr F. Mehus, à Königslutter. — (Br allemand 134975, du 3 janvier 1902.)

Les électrodes de charbon sont séparées par des diaphragmes qui sont percées dans la partie inférieure. Les électrodes elles-mêmes, sont percées dans la partie supérieure de façon à laisser passer l'alcali caustique entraîné par l'hydrogène qui se dégage dans l'électrolyse.

Procédé pour la production d'électrodes composées. Paul Benda, à Berlin. — (Br. allemand 139169, du 30 mai 1901.)

La masse active composée d'oxydes de plomb est mélangée avec de l'acide curvéique ou l'un de ses sels et placée dans les supports comme à l'ordinaire.

Procédé pour l'obtention de peroxyde de plomb à côté de plomb métallique par électrolyse d'une solution de nitrate de plomb. Dr P. Terchland, à Halle. — (Br. allemand 140317, du 9 septembre 1902.)

Pour combiner l'acide nitrique mis en liberté, on ajoute à l'électrolyte au fur et à mesure de l'oxyde de plomb, de l'hydrate de plomb, du carbonate de plomb ou du carbonate basique de plomb.

Procédé pour l'obtention d'acide chromique au moyen de sels de chrome par voie électrolytique. Friedrich Darmstädter, à Darmstadt. — (Br. allemand 138441, du 8 juin 1900. — Addition au brevet 117949, du 3 novembre 1899)

Pour égaliser la diffusion, on interrompt de temps à autre complètement le courant.

Procédé pour la production électrolytique d'azobenzène. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 141535, du 28 mars 1902.)

D'après le brevet 127727, on peut obtenir de l'azoxybenzène par électrolyse d'une suspension alcaline de nitrobenzène sans employer de diaphragme. De nouvelles recherches ont démontré qu'en élevant la température au-dessus de 95° et employant une solution alcaline concentrée, l'on obtient. non pas de l'azoxybenzène, mais de l'azobenzène à côté de petites quantités d'hydrazobenzène. Il convient d'employer comme cathode le vase même contenant le nitrobenzène, afin d'augmenter la surface cathodique. Par contre la surface de l'anode doit être autant que possible réduite.

Procédé pour la production électrolytique de composés oxygénés, de chlore, et notamment d'hypochlorites. Elektricitäts Actien Gesellschaft vorm. Schukert et Cie, à Nürnberg. — (Br. allemand 141372, du 14 mars 1902.)

L'électrolyse des solutions de chlorure est opérée en présence des sels alcalino-terreux et de petites quantités de résine.

Procédé pour la production électrolytique de chromates et d'alcali. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Francfort. — (Br. allemand 143320, du 8 février 1901)

Une solution d'un sel alcalin est soumise à l'électrolyse avec diaphragme et emploi d'un alliage de chrome comme anode. L'électrolyte est additionné d'une terre alcaline caustique ou carbonatée pour précipiter l'autre métal contenu dans l'alliage de chrome et aussi pour neutraliser l'acide chromique

formé. Si, par exemple, l'anode est formée par le ferro-chrome, la cathode par le fer et l'électrolyte par le sulfate de soude, l'on obtient par l'électrolyse dans l'espace anodique : chromate de soude, hydrate ferrique et sulfate de chaux ; dans l'espace cathodique : soude caustique.

Obtention d'acides organiques, d'hydrates de carbone et de matières albuminoïdes par l'électrolyse de l'acide carbonique. J. A. C. WALTHER, à Saint-Pétersbourg. — (Br. anglais 19501, du 30 septembre 1901.)

On obtient de l'acide oxalique, de l'acide tartrique, de l'acide citrique, des hydrates de carbone et des matières albuminoïdes par réduction graduelle d'une solution saturée d'acide carbonique ou de bicarbonates au moyen d'hydrogène électrolytique. La concentration des cathions est augmentée par rapport à celles des anions en chauffant le liquide anodique ou en employant une cathode plus grande que l'anode ou une cathode faite avec un corps électronégatif par rappport à l'anode, etc. etc. A la température ordinaire et avec une force électromotrice faible, il se forme de l'acide oxalique. En augmentant la force électromotrice, on arrive à l'acide tartrique ou à l'acide citrique que l'on précipite à l'état de sels calciques. En augmentant encore le voltage et opérant pendant un espace de temps plus prolongé, l'on obtient des hexoses, des bioses ou des produits de nature cellulosique. En ajoutant de l'ammoniaque à l'électrolyte, on obtient des corps azotés analogues aux matières albuminoïdes, etc.

Si nous offrons à nos lecteurs l'analyse complète de ce brevet fantastique, c'est pour montrer une fois de plus que la manie de prendre des brevets commence vraiment à dépasser les limites de ce qui est permis. (Note de la Réd.)

Extraction électrolytique de l'étain des déchets de fer blanc et obtention d'acide nitrique comme produit accessoire. H. W. HEMINGWAY, WALTHAMSTON, à Essex. — (Br. anglais 8739, du 15 avril 1902.)

On dissout l'étain dans une solution acidulée de sulfate ferrique ou dans une solution de nitrate de soude additionnée d'acide sulfurique. L'étain est ensuite précipité électrolytiquement en employant une cathode en cuivre et une anode en fer. La solution de sulfate ferreux obtenue peut être réoxydée par un mélange de nitrate de soude et d'acide sulfurique à la température de 60°. Les oxydes d'azote qui se dégagent sont transformés en acide nitrique.

Procédé pour la production de bases aminées de la série grasse et de la série aromatique par réduction électrolytique. Dr P. KORUDSEN, à Brême. — (Br. allemand 143197, du 2 août 1902.)

Les produits de condensation d'ammoniaque ou d'amines avec des aldéhydes de la série grasse ou aromatique sont dissous à basse température dans l'acide sulfurique et soumis à la réduction électrolytique.

Procédé électrolytique. Arthur BRICHAUX, à Bruxelles. Cédé à THE SOLVAY PROCESS C°, Syracuse, N.-Y. — (Br. américain 738094. — 4 octobre 1898. — 1er septembre 1903.)

Ce procédé consiste à interposer entre deux couches de solutions salines constituant un électrolyte une certaine quantité de sel de façon à maintenir la couche inférieure dans laquelle plonge la cathode plus dense que la couche supérieure dans laquelle se trouve l'anode.

Décomposition électrolytique des sels alcalins. M. WILDERMANN, à Londres. — (Br. américain 741864. — 5 mai 1902. — 20 octobre 1903.)

Ce procédé est basé sur l'électrolyse des solutions aqueuses du sel, avec formation d'amalgame alcalin ; la cellule où s'effectue la décomposition est séparée de la seconde par du mercure. L'almalgame s'élève à la surface du mercure où il est décomposé.

Procédé et appareil pour l'électrolyse des solutions métalliques. W. M. JOHNSON, à Hartford, Conn. — (Br. américain 742442 et 742443. — 13 janvier. — 27 octobre 1903.

Réduction électrolytique de composés organiques au moyen de dérivés du titane. — (Br. américain 742797. — 14 juillet. — 27 octobre 1903)

La réduction s'effectue dans un électrolyte en présence de dérivés du titane.

Electrométallurgie du fer et de l'acier. Henri HARMET, à Saint-Etienne. — (Br. américain 742316. 6 août 1902. — 27 octobre 1903.)

Les minerais de fer sont directement transformés en fer ou acier. On les fond en présence des gaz chauds provenant de la réduction subséquente et en s'aidant de l'arc électrique.

Fourneau pour la production continue de l'acier. S. SURZYCKI, à Czenstochova (Russie). — (Br. américain 742519. — 10 février. — 27 août 1903.)

Fourneau électrique. W. S. FRANKLIN, à Béthléem, Pa. — (Br. américain 742852. — 3 décembre 1900. — 3 novembre 1903.)

Récupération électrolytique des métaux. C. E. BAKER et A. W. BURWELL, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 739139. — 11 novembre 1902. — 15 septembre 1903.)

Le composé dont on veut extraire le métal, (solution de sel par exemple) est électrolysé avec une cathode de mercure il se forme un amalgame dont on sépare le mercure par distillation.

Appareil pour oxyder les métaux en dissolution dans le mercure. C. E BAKER et A. W. BURWALL, à Cleveland. — (Br. américain 739140. — 11 novembre 1902. — 15 septembre 1903.)

Obtention de produits décolorants. Marcus RUTHENBURG, à Harrisburg, Pa. — (Br. américain 739448. — 14 janvier 1902. — 22 septembre 1903.)

On électrolyse une solution de chlorure de sodium à 20 % à laquelle on a ajouté un lait de chaux à 10 %. On emploie un courant d'un demi ampère par pouce carré d'électrode sous une force électromotrice de 3 volts jusqu'à transformation de l'électrolyte en hypochlorite.

Imperméabilisation des tissus. A. Mullers-Jacob, à Richmond. — (Br. américain 742212. — 25 juillet. — 27 octobre 1903.)

Les tissus sont passés dans un bain de savon et de bicarbonate puis ensuite dans un bain acide renfermant un sel susceptible de former un savon insoluble, du chlorure d'aluminium par exemple, il se forme sur les fibres un dépôt formé d'alumine et d'un sel gris d'aluminium retenant de l'acide carbonique occlus.

Procédé d'obtention d'alumine et de sous produits. L. R. Keogh, à Hamilton (Canada). — (Br. américain 740364. — 13 août 1902. — 29 septembre 1903.)

On fait un mélange de sel, d'eau, de sulfate d'alumine impur renfermant des sels de fer et de charbon, puis on chauffe au rouge en présence de vapeur, il se forme de l'aluminate de sodium, du sulfure de fer, du sulfate de sodium qu'on sépare par cristallisation (après avoir lixivié la masse, on précipite l'alumine et le sulfure de fer et on récupère le carbonate de sodium qui reste dans la liqueur.

Procédé de préparation du peroxyde de zinc. Biogen Co, à New-York. — (Br. américain 740832. — 22 novembre 1902. — 6 octobre 1903.)

On fait une bouillie d'hydrate de peroxyde de baryum et on l'ajoute à un sel de zinc dont l'acide forme un sel soluble avec le baryum.

Procédé d'extraction du brome des saumures en renfermant. Dow Chemical C°, à Midland Mich. — (Br. américain 741637. — 21 mai. — 20 octobre 1903.)

Ce brevet comporte 24 revendications auxquelles nous nous permettons de renvoyer les intéressés.

Iodure mercureux soluble. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul près Dresde. — (Br. américain 742429. — 9 juin. — 27 octobre 1903.)

Cet iodure mercureux celluloïdal se présente sous la forme d'une poudre de couleur orange, à réaction neutre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Procédé de préparation d'acide et d'anhydride sulfurique par le procédé de contact. Max Schrœder, à Hamborn, Allemagne. — (Br. américain 742502. — 21 avril 1900. — 27 octobre 1903.)

Rien de spécial à mentionner.

Appareil pour liquéfier l'air et séparer l'oxygène. E. C. Thrupp, à Walton on Thames. — (Br. américain 743349. — 16 mai 1901. — 3 novembre 1903.)

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Procédé pour transformer les amines aromatiques acétylées en base dont la composition diffère de celle des matières premières employées par les éléments de l'eau. Dr Ernst Silberstein, à Berlin. — (Br. allemand 137121, du 20 avril 1901.)

Lorsqu'on chauffe des corps amidés acétylés avec de l'oxychlorure de phosphore, il se forme des amidines. L'inventeur a trouvé qu'à côté des amidines, d'autres produits de condensatien prennent naissance lorsqu'on fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acétanilide ou ses homologues à une température peu élevée. En chauffant, par exemple, l'acétanilide avec un peu plus de son poids d'oxychlorure de phosphore pendant plusieurs heures au bain-marie dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant et si l'on traite le produit de la réaction par une petite quantité d'eau qui décompose l'oxychlorure de phosphore en excès, on obtient par le refroidissement de la solution des cristaux jaunes qui représentent le chlorhydrate d'une base différente de l'éthenyldiphénylamidine. L'amidine qui se forme dans cette réaction reste entièrement dans les eaux-mères.

Les nouvelles bases et leurs sels sont des anesthésiques locaux bien puissants.

Procédé pour l'extraction de l'acide ellagique. Chemische fabrik Dr Adolf Heinemann, à Eberswald. — (Br. allemand 137035, du 11 septembre 1901.)

L'extrait aqueux des matières premières contenant l'acide ellagique est évaporé à 1,2 de densité, ce qui a pour résultat d'amener l'acide ellagique à se séparer complètement à l'état cristallin.

Procédé pour l'extraction de l'acide ellagique. Chemische Fabrik Dr Adolf Heinemann, à Eberswald. — (Br. allemand 137034, du 13 novembre 1901 ; addition au br. 137033, du 11 septembre 1901.)

En faisant bouillir pendant longtemps l'extrait aqueux de matières premières contenant l'acide ellagique, celui-ci se sépare à l'état cristallin.

Procédé pour séparer le paracrésol d'avec le métacrésol. Fabrique R. Rütgers, à Swientochlowitz. — (Br. allemand 137584, du 23 novembre 1901).

On traite le mélange des deux crésols par l'acide oxalique anhydre ; on sépare l'éther oxalique du paracrésol et on le décompose par l'eau.

Procédé pour séparer la paracrésol d'avec le métacrésol. Rud. Rüdgers, à Swientochlowitz. — (Br. allemand 141421, du 24 décembre 1901 ; addition au br, 137584, du 23 novembre 1901.)

A la place de l'acide oxalique anhydre, on peut aussi employer les oxalates anhydres pour éthérifier les crésols. A côté d'éther oxalique du paracrésol, l'on obtient l'oxalate de la base employée avec le crésol.

Procédé pour l'obtention d'un chloral polymérisé. Dr E. Erdmann, à Halle. — (Br. allemand 139392, du 22 décembre 1901.)

En faisant agir du chlorure d'aluminium anhydre (7 $^0/_0$) à froid sur le chloral de façon à ce que la température du mélange, qui s'échauffe spontanément, ne dépasse pas 40° et reprenant le produit de la réaction par un acide minéral étendu, on obtient du chloral solide. Celui-ci est dépourvu de saveur et exerce une action narcotique très accentuée.

Procédé pour l'obtention de thioxanthine au moyen de 4,5-diamino 2,5-6-dioxypirimidine. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 142468, du 10 juillet 1902.)

Traitée par le sulfure de carbone la 4, 5-diamino-2, 6-dioxypyrimidine (4, 5-diaminouracil) se transforme en thioxanthine (2, 6-dioxy-8-thiopurine) avec élimination d'hydrogène sulfuré :

$$OC\begin{cases} HAz.\ CO \\ \quad\ \ |\ \\ \quad\ C.\ AzH^2 \\ \quad\ \ |\ \\ HAz.\ C.\ AzH^2 \end{cases} + CS^2 = OC\begin{cases} HAz.\ CO \\ \quad\ \ |\ \\ \quad\ C.\ AzH \\ \quad\ \ |\ \\ HAz.\ C.\ AzH \end{cases}\!\!>CS + H^2S.$$

Procédé pour la production de nitrate d'atropinium alcoylé. Farbenfabrik vorm. Fried. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 138443, du 17 décembre 1901. — addition au brevet 137622, du 28 novembre 1901.)

Le brevet principal décrit la préparation de nitrates d'atropinium alcoylés répondant à la formule générale :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ HO.\ CH^2 \end{matrix}\!\!>CH.\ CO.\ O.\ C^7H^{11} = Az\begin{cases} CH^3 \\ Alcoyle \\ AzO^3 \end{cases}$$

et possédant des propriétés thérapeutiques précieuses. Le procédé de préparation consiste soit à traiter les hydroxydes d'atropinium alcoylés par l'acide nitrique, soit à effectuer la double décomposition entre l'iodo-méthylate d'atropinium et les nitrates de métaux lourds. Il se trouve que l'on peut arriver aux mêmes produits en faisant agir les nitrates alcoylés, par exemple le nitrate de méthyle, sur l'atropine ou les nitrates de terres alcalines (chaux, baryte), sur le sulfate d'atropinium alcoylé.

Procédé pour la production d'éthers méthylique et éthylique sulfurés des acides gras. Dr Wilhelm Majert, à Berlin. — (Br. allemand 140827, du 24 décembre 1901.)

On obtient des liquides clairs en faisant agir à chaud le soufre ou le chlorure de soufre sur les éthers méthylique et éthylique des acides gras. Ces corps sont volatils dans un courant de vapeur surchauffée (avec perte d'une partie de leur soufre), n'ont pas de saveur désagréable et se prêtent bien à l'usage médical.

Procédé pour la production de composés argentiques de gélatose solubles avec réaction neutre. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 141967, du 5 juillet 1900.)

Une solution aqueuse de gélatine est neutralisée, traitée par une solution de nitrate d'argent et évaporée. On peut aussi précipiter le composé argentique par l'acétone ou l'alcool. Lorsqu'on opère sur de grandes quantités à la fois, il est nécessaire d'évaporer en solution légèrement alcalinisée pour arriver en dernier lieu à un produit parfaitement neutre. Les produits ainsi obtenus renferment jusqu'à 20 % d'argent.

Procédé pour la production de thioxanthine au moyen d'acide iso-urique. C. J. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannhein. — (Br. allemand 141974, du 6 juillet 1902.)

L'acide iso-urique préparé au moyen d'alloxanthine et de cyanamide fixe facilement en solution alcaline les éléments de l'hydrogène sulfuré pour former des sels d'un acide sulfuré dont la composition correspond à celle des sels de l'acide pseudo-urique. Traités par les acides minéraux étendus, les sels de l'acide sulfuré désigné sous le nom d'acide γ-thiopseudo-urique fournissent de la thioxanthine (2,6-dioxy-8-thiopurine).

Procédé pour la production d'acide parachlororthoamidosalicylique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 137118, du 31 juillet 1901.)

L'acide parachlororthoamidosalicylique s'obtient en faisant agir la quantité calculée de chlore sur l'acide salicylique dissous dans le nitrobenzène et traitant l'acide chlorosalicylique formé en solution sulfurique concentrée et refroidie à 0°, par un mélange nitrant contenant la quantité nécessaire d'acide nitrique. Le produit nitré est ensuite réduit à chaud par un bisulfite alcalin en solution aqueuse, et l'acide chloramidosalicylique formé est isolé en faisant bouillir le produit de réduction avec les acides minéraux en excès.

OH, H^2Az —, — COOH, Cl (formule développée : noyau benzénique portant OH, COOH, H^2Az et Cl)

Procédé pour la production d'éthers alcoyloxyméthyliques de l'acide salicylique. Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 137585, du 26 février 1902.)

Les éthers alcoyloxyméthyliques de l'acide salicylique répondant à la formule $C^6H^4(OH)CO.O.CH^2OR$. se forment lorsqu'on fait agir sur les sels de l'acide salicylique les éthers alcoylméthyliques halogénés $X — CH^2 — OR$ (X étant l'halogène et R le reste alcoolique). Les produits obtenus sont à peu près inodores, mais possèdent les propriétés précieuses de l'essence de gaultheria. Ils sont antirhumatisants au plus haut degré.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Procédé pour la production d'un antiseptique au moyen de savon à la potasse et d'aldéhyde formique. Lysoform, à Berlin. — (Br. allemand 141744, du 21 février 1900.)

On liquéfie le savon à la potasse au moyen d'eau et d'aldéhyde formique.

Procédé pour la production d'éthers amidés de l'acide phénylglycinorthocarbonique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 137846, du 10 janvier 1900.)

Les éthers orthocyanméthyliques de l'acide anthranilique obtenu par le procédé décrit dans le brevet 136779 se transforment sous l'action de l'acide sulfurique concentré en amides correspondantes.

Procédé pour extraire un produit thérapeutique du goudron. Maurice-Charles-Marie Tixier, à Paris. — (Br. allemand 138764, du 13 mars 1901.)

Pour obtenir en une seule opération tous les produits solubles contenus dans le goudron, on laisse digérer celui-ci avec un carbonate alcalin à une température inférieure à 100° et on épuise le mélange par l'eau. Les substances extractives sont précipitées par les acides. Le produit est destiné à l'usage pharmaceutique.

Procédé pour la production d'objets de pansement antiseptique. Auguste Lumière et Louis Lumière, à Lyon-Monplaisir. — (Br. allemand 138884, du 30 décembre 1900.)

Les objets de pansement (coton, gaze, etc.) sont imprégnés de composés organométalliques à base de mercure, décrits dans le brevet 132660.

Procédé pour la production de composés d'aldéhyde formique et d'acide nucléinique ou de produits de dégradation de celui-ci. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 139907, du 16 novembre 1901.)

L'acide nucléinique et ses dérivés possèdent la propriété de se combiner directement à l'aldéhyde formique pour former des produits blanc jaunâtre ou bruns dont les sels alcalins sont très solubles dans l'eau. Les solutions aqueuses sont stables à la température ordinaire, mais perdent de l'aldéhyde formique à chaud. C'est pourquoi, introduits dans l'organisme, ces produits peuvent déployer leur action thérapeutique.

Procédé pour la production de dérivés acides de l'amidocaféine. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. allemand 139960, du 7 mars 1902.)

Tandis que la diméthylxanthine (théobromine) est largement employée comme diurétique, la triméthylxanthine (caféine) n'a que peu de valeur sous ce rapport. Il en est autrement des dérivés acides de l'amidocaféine qui produisent une diurèse tout aussi forte que la théobromine. Ces dérivés acidylés s'obtiennent en faisant agir les anhydrides d'acides aliphatiques sur l'amidocaféine.

Nouvelle substance édulcorante. Trust Chimique, à Lyon. — (Br. anglais 4455, du 21 février 1902.)

Un composé d'ammoniaque et de saccharine qui semble répondre à la formule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C \begin{matrix} \diagup OAzH^4 \\ \diagdown\!\diagdown Az \end{matrix} \\ SO^2 \diagup \end{matrix} \right.$$

et qui est soluble dans l'eau, possède des propriétés antiseptique et organoleptique. S'obtient en faisant agir le sulfite d'ammoniaque sur le composé plombique de la saccharine préparé par l'action du peroxyde de plomb sur le sulfochlorure de toluène.

Production de nouveaux composés antiseptiques. R. H. Page, à Détroit, Michigan. — (Br. anglais 5360, du 4 mars 1902.)

L'acétylhydroperoxyde $CH^3.CO.O\,OH$. qui est un antiseptique puissant, sans être toxique, s'obtient en faisant agir l'eau sur le benzoylacétylperoxyde. Il se dépose du benzoylperoxyde, et l'acétylhydroperoxyde reste en solution à côté d'acide acétique. La réaction a lieu d'après l'équation :

$$2C^6H^5.CO.O.O.CO.CH^3 + H^2O = C^6H^5.CO.O.O.CO.C^6H^5 + CH^3.COOH + CH^3.CO.O.OH.$$

PRODUITS ORGANIQUES

Procédé de préparation du monoformyl-1-3-diméthyl-4-5-diamido-2-6-dioxypyrimidine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 740636. — 10 juillet. — 6 août 1903.)

Ce procédé consiste à traiter le dérivé monoformylé, soit de la 4-5-diamido-2-6-dioxypyrine, soit de la 3-méthyl-4-5-diamido-2-6-dioxypyrimidine par le chlorure de méthyle et la soude caustique et isolant delà même le dérivé monoformylé ci dessus indiqué.

Acétylsalicylate de sodium. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. américain 740702. — 7 juin 1902. — 6 octobre 1903.)

Ce nouveau produit a pour formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} OCOCH^3 \\ COONa \end{cases}$$

c'est une poudre blanche à réaction neutre, ayant un léger goût salé, insoluble dans l'éther et le benzène ; il est très soluble dans l'eau, sa solution aqueuse ne donne pas de coloration violette par le chlorure ferrique, l'acide chlorhydrique libère l'acide acétylsalicylique fusible à 135° C.

1-Acétylamido-2-4 diamidobenzène. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 742845. — 2 avril. — 3 novembre 1903.)

L'acétylamido-2-4-diamidobenzène se présente sous la forme d'une poudre cristallisée blanche, fusible de 158 à 159° C. Elle est soluble dans l'eau, moins soluble dans l alcool et le benzène ; chauffée avec de l'acide acétique glacial elle est transformée en amidométhylbenzylimidazol.

Procédé de préparation d'un acide-éther triméthylcyclohexènecarboxylique. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 743305. — 6 avril. — 3 novembre 1903.)

On condense l'acétoacétate isopropylidène éthylique avec l'acétoacétate d'éthyle. Le produit obtenu est une huile incolore miscible à l'éther, l'alcool et le benzène, mais non à l eau. Il a une faible odeur aromatique et bout à 146–148° C. sous une pression de 16^{mm}.

PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

Obtention de dérivés de l'azote. G. de Chalmot, à Leaksville N. C. — (Br. américain 741316. — 23 janvier 1896. — 13 octobre 1903.)

Ce brevet qui fait l'objet de nombreuses revendications, peut se résumer ainsi : Dans un four électrique on chauffe une substance titanifère avec de la chaux et du charbon, et on fait passer sur le mélange un courant d'azote et de la vapeur surchauffée. La température est maintenue telle qu'il se forme plutôt un azoture titanique qu'un cyanure, l'azoture formé serait, sous l'action de la vapeur d'eau, transformé en ammoniaque.

Procédé de préparation d'acétate de sodium. General Chemical C°., à New-York, N. Y. — (Br. américain 741243. 13 avril. — 17 octobre 1903.)

On chauffe l'acétate de calcium avec du sulfate de soude, on sépare le précipité formé, et à la liqueur on ajoute du carbonate de sodium.

Procédé de préparation d'acide acétique. J. J. et A. Behrens, à Brême. — (Br. américain 741615, 22 octobre 1902. — 20 octobre 1903.)

On dissout de l'acétate de chaux dans de l'acide acétique contenant au moins 50 $^0/_0$ d'acide pur et on décompose le sel par l'acide sulfureux.

Production de chlorures de carbone. F. J. Machalske, à Brooklyn N. Y. — (Br. américain 742340. — 18 juin. — 27 octobre 1903.)

On charge dans un four du charbon en fragments sur un mélange de chlorure de sodium et de silice, et on chauffe le tout par l arc électrique ; il se dégage du chlore qui avec le carbone incandescent forme des chlorures de carbone.

Procédé de préparation de l'alcool trichloroisopropylique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 742430. — 1er juin. — 27 octobre 1903.)

On forme un composé d'addition au moyen d'un éther, de magnésium et de chlorure, bromure ou de iodure de méthyle, puis on le fait réagir sur le chloral, décompose le composé de magnésium qui en résulte et isole l alcool trichloroisopropylique.

Phtalate de cotarnine. Knoll et Cie, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. américain 742532. — 27 juin. — 27 octobre 1903.)

Ce sel obtenu suivant les méthodes usuelles est une poudre cristalline jaunâtre, fusible à 102-105° C., il se décompose facilement, par cristallisation, en acide et base.

ESSENCES ET PARFUMS

Procédé pour la production de parfums synthétiques avec emploi d'indol. Steine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 139822, du 23 juillet 1899.)

L'addition d'indol aux parfums artificiels ou aux essences naturelles améliore considérablement l'arôme.

Procédé pour la production de parfums synthétiques avec emploi d'indol. Steine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 139869, du 29 décembre 1899. — Addition au brevet 139822 du 23 juillet 1899.)

A la place de l'indol on peut employer ses dérivés comme le méthylindol, le propyldiméthylindol, etc.

Procédé pour la production d'essence artificielle de cassis. Schimmel et Cie, à Miltitz-Leipsick. — (Br. allemand 139635, du 17 juillet 1902.)

A un mélange d'éther méthylsalicylique et d'alcool benzylique, on ajoute du linalool, du géraniol, du terpinéol, de l'ionone, de l'irone et de l'aldéhyde cuminique. Pour affiner l'arôme, on ajoute encore de l'aldéhyde octylique, nonylique ou décylique.

Procédé pour la production de β-ionone, soit d'une ionone riche en β-ionone. HAARMANN et REIMER, CHEMISCHE FABRIK ZU HOLZMINDEN. — (Br. allemand 138100, du 2 octobre 1897. — Addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

Pour obtenir un produit composé entièrement ou en majeure partie par la β-ionone, l'inversion de la pseudoïonone est opérée au moyen d'acide sulfurique concentré (70 à 100 %) et à froid. On peut aussi enrichir le produit en β-ionone en traitant l'ionone elle-même par l'acide sulfurique. Ce résultat est déterminé non seulement par la destruction partielle de l'α-ionone, mais encore par la transposition d'une partie de l'α-ionone en β-ionone. C'est ainsi que lorsqu'on traite par l'acide sulfurique l'α-ionone pure et exempte de la modification β, on obtient un produit formé par un mélange d'α et de β-ionone.

Procédé pour la production de parfums à la violette contenant de l'ionone. HAARMANN et REIMER, CHEMISCHE FABRIK ZU HOLZMINDEN, à Holzminden. — (Br. allemand 138939, du 20 mai 1897. — Addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

La pseudoïonone brute obtenue au moyen de matières contenant du citral (essence de lemon, etc.) est soumise à l'ébullition avec le bisulfite de soude jusqu'à ce que le produit distillé dans un courant de vapeur ait une densité de 0,940 à 0,950. Si l'on n'extrait du produit brut que les portions à point d'ébullition peu élevé, on obtient un produit qui contient à côté d'ionone (α-ionone et β-ionone) des corps à point d'ébullition plus élevé. Mais, par la distillation fractionnée, on peut arriver à obtenir l'ionone à l'état commercialement pur ou même l'enrichir à volonté en β-ionone. En variant les conditions de la distillation fractionnée, on modifie les nuances de l'arôme de la violette.

Procédé pour la production d'un aldéhyde cyclogéraniolénique. FARBWERKE, MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 141973, du 11 janvier 1902.)

Le sel calcique de l'acide cyclogéraniolanoxycarbonique soumis à la distillation sèche avec son équivalent de formiate de chaux se transforme — par substitution du groupe formyle au groupe carboxyle et perte d'une molécule d'eau — en aldéhyde cyclogéraniolénique :

L'aldéhyde cyclogéraniolénique est employé en parfumerie.

CH³ ; $(CH^3)^2.C$ — ; — CH(OH) ; H^2C — ; — CH(COOH) ; CH ; CH³

CH² ; $(CH^3)^2C$ — ; — CH ; H^2C — ; — C. CHO ; CH ; CH³

ou

CH ; $(CH^3)^2.C$ — ; — CH ; H^2C — ; — CH. CHO ; CH ; CH³

Procédé pour extraire un produit cétonique de l'essence de vétiver. FRANZ FRITZSCHE et Cie, à Hambourg-Uhlenharst. — (Br. allemand 142415, du 2 février 1902.)

L'essence de vétiver, c'est-à-dire l'essence extraite de racines d'iwarancusa, contient à côté de substances d'odeur désagréable, un corps cétonique qui possède un arôme agréable et peut être employé en parfumerie. Pour isoler ce produit qui répond à la formule $C^{13}H^{22}O$, on traite l'essence de vétiver par des dérivés ammoniacaux, on distille les produits de condensation cétoniques pour éliminer les parfums cétoniques, on décompose le résidu par un acide et on distille.

Procédé pour l'extraction des alcools contenus dans l'essence de vétiver. FRANZ FRITZSCHE et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 142416, du 21 février 1902.)

Outre la cétone — vétirone ou vétivérone — isolée comme il a été décrit dans le brevet 142415, l'essence de vétiver renferme dès alcools pouvant être utilisés industriellement. Ces alcools — vétirols ou vétivérols — peuvent être isolés comme suit :

L'extrait de racines d'iwancusa est débarrassé de la vétirone, saponifié par la potasse alcoolique, les alcools mis en liberté sont transformés en éthers non volatils, ce qui permet de séparer par distillation les produits qui accompagnent les alcools, ou ceux-ci sont éthérifiés au moyen d'anhydride succinique, phtalique ou camphorique, et les éthers formés sont dissous dans une solution de soude et épuisés par l'éther.

Les corps préparés par l'une ou l'autre des méthodes indiquées sont saponifiés, le produit est distillé dans un courant de vapeur et rectifié par distillation dans le vide. Par distillation fractionnée, il est séparé en deux alcools, dont l'un répond à la formule $C^9H^{14}O$ et l'autre à $C^{11}H^{18}O$.

Ces alcools sont destinés à la parfumerie.

Procédé pour la production d'essence d'ylang-ylang artificielle. SCHIMMEL et Cie, à Miltitz, près Leipsick. — (Br. anglais 142859, du 24 septembre 1901.)

A un mélange de géraniol, de linalool et d'éthers acétiques de ces alcools, d'éther p-crésolméthylique,

de cadinène, d'eugénol et d'éther méthylique de l'acide benzoïque, on ajoute de l'acétate de benzyle. Pour affiner le parfum, on ajoute encore d'autres substances odorantes : alcool benzylique, éther benzoylbenzylique, éther isoeugénolméthylique, éther eugénolméthylique, créosol et isoeugénol.

Procédé pour la production synthétique de parfums de fleurs avec emploi de camphénilidèneacétone. Chemische Fabrik auf Actien, vorm. C. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 138211, du 30 mars 1902.)

La camphénilidèneacétone préparée, comme à l'ordinaire au moyen d'aldéhyde camphénilonique et d'acétone, est employée à l'état suffisamment dilué, soit seule, soit mélangée à d'autres parfums.

Procédé pour isoler l'α-cyclocitral et le β-cyclocitral du mélange de deux aldéhydes isomères. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, à Holzminden. — (Br. allemand 139957, du 17 novembre 1901.)

Pour isoler l'α et le β-cyclocitral d'un mélange de deux isomères, on soumet à la distillation fractionnée le produit obtenu d'après les brevets 108335 et 123747, et l'on recueille séparément la fraction bouillant entre 85 et 98° (20 millimètres) et celle bouillant entre 100 et 110° (20 millimètres). La première est l'α-cyclocitral, la seconde le β-cyclocitral. Suivant que l'on désire obtenir à l'état pur l'un ou l'autre isomère, on utilise pour la purification ultérieure l'une ou l'autre de ces deux fractions. Pour la purification de l'α cyclocitral, on peut se servir de la méthode décrite dans le brevet 133758 ; le β-cyclocitral est purifié par cristallisation fractionnée de la semicarbazone. Mais la méthode de purification également avantageuse pour les deux isomères consiste à soumettre à une décomposition fractionnée leurs produits de condensation avec la semicarbazide, l'aniline, etc. Les dérivés du β-cyclocitral se laissent dédoubler bien plus facilement que ceux de l'α-cyclocitral.

Procédé pour la production d'α-cyclocitral au moyen d'un mélange d'α-cyclocitral et de β-cyclocitral. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, à Holzminden. — (Br. allemand 139958, du 17 novembre 1901.)

Pour séparer les deux cyclocitrals isomères, on peut avoir recours à la distillation fractionnée, à la décomposition fractionnée des produits de condensation ou aux agents réducteurs. De nouvelles recherches ont démontré que l'α-cyclocitral résiste beaucoup mieux que le β-cyclocitral non seulement aux réductions mais encore aux autres agents chimiques — agents d'oxydation ou de condensation. Les deux isomères peuvent donc aussi être séparés par l'action ménagée de ces agents. Le β-cyclocitral est attaqué le premier en fournissant des produits qui ont eux-mêmes une valeur industrielle — β-ionone, acide β-cyclogéranique, etc.

Procédé pour la production d'ionone au moyen de cyclocitral et d'acétone. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden, à Holzminden. — (Br. allemand 139959, du 20 novembre 1901. — Addition au brevet 116637, du 11 septembre 1898.)

On peut obtenir un produit formé entièrement ou presque entièrement par l'α-ionone en employant comme matière première un cyclocitral dans lequel la modification α prédomine. L'action de l'alcali sur le mélange d'α-cyclocitral et d'acétone doit être plus prolongée que lorsqu'il s'agit de transformer en ionone le β-cyclocitral.

Procédé pour la production de cyclogéraniol au moyen de géraniol. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik zu Holzminden. — (Br. allemand 138141, du 2 février 1902. — Addition au brevet 75062, du 8 septembre 1893.)

Le brevet 75062 décrit un procédé pour transformer les composés du citral en isomères par l'action d'agents de condensation. Pour le citral lui-même qui, sous l'influence des acides, se convertit en cymol avec perte d'eau, il est nécessaire de protéger le groupe aldéhyde contre l'action de l'agent de condensation. Sous ce rapport, le géraniol se comporte à peu près exactement comme le citral. On peut le transformer en cyclogéraniol par les moyens indiqués dans le brevet 75062 à la condition de protéger le groupe CH^2OH contre l'attaque par les acides.

Les éthers du cyclogéraniol possèdent une odeur agréable et sensiblement différente de celle des éthers du géraniol.

Production de dérivés de pinène ou de camphre. Ampere Electrochemical C°, Jersey City, Etats-Unis. — (Br. anglais 2129, du 27 janvier 1902.)

L'essence de térébenthine rectifiée et déshydratée est chauffée avec de l'acide oxalique anhydre à la température de 120 à 130°, ce qui fournit un mélange de dipentène et de petites quantités de formiate et d'oxalate de pinyle du camphre libre, d'oxalate et de formiate de bornéol et de polymères supérieurs du pinène. La masse est lavée à l'eau pour éliminer l'acide libre, saponifiée par un alcali et soumise à la distillation, la première portion formée par le dipentène est recueillie séparément. Le résidu de distillation est congelé, centrifugé, lavé à l'eau et oxydé par le mélange chromique pour transformer le bornéol en camphre. Le camphre formé est, à son tour, centrifugé, lavé, séché et sublimé avec de la chaux.

SUCRE. — AMIDON

Procédé pour la purification électrolytique de solutions sucrées avec addition de composés basiques de plomb ou de zinc facilement attaquables. Alexandre Kollrepp, à Berlin, et Dr A. Wohl, à Charlottenburg. — (Br. allemand 136670, du 17 novembre 1901.)

Les acides mis en liberté lors de l'électrolyse des jus sucrés sont neutralisés et éliminés au moyen de composés basiques de plomb (saccharate de plomb) ou de zinc mis en suspension dans le liquide. Il faut employer des électrodes qui ne sont ni attaquées, ni rendues inactives par suite de la formation de dépôts adhérents. Les précipités de plomb qui s'obtiennent comme produits accessoires sont trans-

formés, par l'action des alcalis et d'une solution sucrée, en saccharate de plomb, lequel est de nouveau employé pour la purification.

Procédé pour suivre la séparation et la saturation des jus sucrés au moyen d'acide tannique et d'acide gallique. Dr M. Kowalski et Stanislas Kozakowski, à Varsovie. — (Br. allemand 138693, du 20 octobre 1901.)

Pour déterminer la quantité de chaux nécessaire pour la séparation ainsi que l'alcalinité favorable au jus de saturation, on opère des essais au moyen d'acide tannique ou d'acide gallique de la manière suivante : Le jus est traité par une quantité d'eau de chaux un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter les matières non sucrées, et la chaux en excès est titrée au moyen d'acide tannique ou d'acide gallique jusqu'à disparition de l'alcalinité.

Procédé pour la production de mannite au moyen de glucose. James O'Brien Gunn, à San-Francisco. — (Br. allemand 140318, du 23 mai 1900.)

Le glucose est réduit électrolytiquement en solution acide ou alcaline avec emploi de diaphragmes. Pour réduire 1 kilogramme de glucose en mannite (98 %), il faut 750 ampères-heures. On emploie 0,01 ampère et 3 volts environ par 6,500 de surface d'électrode.

Procédé pour préparer des solutions concentrées d'hydrates de carbone au moyen d'oxyde de cuivre ammoniacal ou d'oxyde de nickel. Rudolf Langhans, à Berlin. — (Br. allemand 140347, du 8 juin 1899.)

On fait agir de l'ammoniaque sur de la cellulose en présence d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de nickel.

Procédé pour la production d'une hydrocellulose contenant du soufre. Fabrik Chemischer Präparate, Richard Stammer, à Hambourg. — (Br. allemand 137206, du 9 novembre 1901.)

L'hydrocellulose préparée d'après le brevet 123122 par l'action de l'acide chlorhydrique et d'une petite quantité de chlorate sur la cellulose, se laisse facilement transformer en un produit contenant du soufre. A cet effet on met en suspension l'hydrocellulose dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de soufre et on reprend par l'eau. Le produit obtenu peut être employé pour la vulcanisation du caoutchouc.

Procédé pour la saccharification du bois par l'acide sulfureux en vase clos sous pression. Dr A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 130980, du 9 juin 1901.)

Pour la saccharification du bois en vase clos à la température de 120 à 145°, on emploie une quantité d'acide sulfureux juste suffisante pour humecter le bois. C'est ainsi qu'un bois contenant 25 à 30 % d'humidité est traité par 30 à 35 kilogrammes d'une solution aqueuse contenant 9 % environ d'anhydride sulfureux. On chauffe pendant une demi-heure à 1 heure, on élimine par un courant de vapeur l'acide sulfureux en excès et on épuise la masse à l'eau chaude. Les sucres obtenus fermentent rapidement sous l'action de la levure.

Procédé pour la production d'amidon soluble au moyen d'acides organiques volatils. Ernest-Robert-Louis Blumer, à Zwickau, Silésie. — (Br. allemand 137330, du 21 juin 1901.)

On fait chauffer l'amidon avec 1 % environ d'un acide organique volatil (formique, acétique) dans une chaudière à double paroi et munie d'un agitateur et d'un appareil à distillation. On commence à chauffer pendant 5 à 6 heures à 115° et, la liquéfaction effectuée, on élimine par distillation les acides organiques en excès pour les utiliser dans une nouvelle opération. L'opération est considérée comme terminée lorsque le produit se dissout entièrement dans l'eau à 70° en formant une solution claire. Il doit encore, bien entendu, donner la réaction de l'amidon avec l'iodure de potassium ioduré.

Extraction du sucre des betteraves, des jus sucrés, etc. F. Halwati, à Anvers. — (Br. anglais 21985, du 31 octobre 1901.)

Lors de la déflegmation des jus sucrés par la chaux, on ajoute à ceux-ci de l'acide fluorhydrique ou de l'acide borofluorhydrique neutralisé par l'eau de chaux. On peut aussi employer des agents oxydants, comme le peroxyde de calcium, le peroxyde de magnésium ou l'eau oxygénée. Les jus sucrés sont ensuite saturés comme à l'ordinaire. Dans les fabriques, dans lesquelles les jus sont traités trois fois par la chaux et l'acide carbonique, on peut ajouter trois fois les produits sus-mentionnés lors du deuxième traitement. La spécification du brevet indique qu'on peut ajouter au jus toute sorte de choses — herbe, foin, quebracho, sumac, limaille de fer, poudre de zinc, antimoniure de zinc, calciure (?) de zinc, siliciure de magnésium, carbure de calcium, sulfure d'aluminium, sulfure de phosphore, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux ou « autres substances appropriées ».

Production d'amidon soluble. C. F. Cross, à Londres, et J. Traquair, à Passely, Renfrewshire. — (Br. anglais 9868, du 29 avril 1902.)

Le brevet très semblable au brevet allemand 137330 attribué à Blumer et analysé plus haut préconise la transformation de l'amidon solide en un produit soluble dans l'eau chaude par l'action des acides organiques monocarboxylés (acétique, formique, lactique) dans un vase à double paroi. L'acide libre qui reste dans l'amidon soluble est neutralisé par le carbonate ou le borate de soude.

Production de produits solubles au moyen de substances amylacées. A. Aschworth, à Bury. — (Br. anglais 19720, du 3 octobre 1901.)

Les matières amylacées sont traitées par un chlorate et un acide, avec ou sans addition d'un catalysateur (chlorure de vanadium, sulfate de cuivre, chlorure de cuivre). Le produit ainsi obtenu est lavé à l'eau froide et séché.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé pour extraire les matières albuminoïdes contenues dans la viande. Umberto Giantar et Frédéric William Forbes Ross, à Londres. — (Br. allemand 137231, du 3 février 1901.)

Pour faire éclater les parois cellulaires, on congèle la viande, et on l'humecte d'une solution saline qui dissout les matières albuminoïdes. On lave la viande à l'eau, on filtre et on précipite les albumines comme à l'ordinaire.

Procédé pour l'obtention de matières albuminoïdes incolores et inodores au moyen de sang, avec emploi de peroxyde d'hydrogène. Dr Adolf Jolles, à Vienne. — (Br. allemand 137994, du 26 septembre 1901.)

On détruit les ferments catalytiques du sang au moyen d'acide sulfureux, on traite le produit par un alcali (ammoniaque) et par le peroxyde d'hydrogène à l'ébullition et on neutralise pour précipiter les albumines.

Procédé pour la production d'une boisson à base de malt et exempt d'alcool. Walentin Lapp, à Lcipsick. — (Br. allemand 142893, du 12 mai 1901.)

Un moût de bière chaud et houblonné est saturé d'acide carbonique à la pression de 10 atmosphères, refroidi sans pression et filtré. Le liquide filtré, toujours saturé d'acide carbonique à 10 atmosphères est mis en bouteilles.

Levain. William Dunn Patten, à New-York. — (Br. allemand 138097, du 20 avril 1901.)

Pour obtenir un levain qui se conserve bien même par un temps chaud et humide, on mélange du pyrophosphate de soude avec un carbonate alcalin.

Levain. James Robinson Hatmaker, à Londres. — (Br. allemand 142693, du 12 novembre 1901.)

Le levain est composé par un mélange d'un sel susceptible de dégager du gaz, par exemple, de bicarbonate de soude et d'un composé de caséine et de phosphate monocalcique. Pour obtenir une poudre pouvant dégager 18 à 19 % de gaz, on prépare un mélange de 64,8 de caséine phosphate monocalcique et de 35 parties de bicarbonate de soude.

Procédé pour la production de farine alimentaire au moyen de levure et d'amidon. Jos. W. M. Müller, à Heerdt, près Reuss. — (Br. allemand 140863, du 6 juin 1902.)

A de la levure liquéfiée et chauffée de 70 à 80°, on ajoute de l'amidon ou de la farine, on fait sécher le mélange et on le pulvérise.

Obtention d'une substance alimentaire au moyen du petit-lait. A.-S. Ramage, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 735148 et 735149, — 27 janvier. — 4 août 1903.)

Au petit-lait amené par concentration, à au plus 1/3 de son volume et rendu légèrement alcalin, on ajoute assez d'alcool pour précipiter les matières protéiques qu'on sépare par filtration et sèche. On peut au besoin y ajouter de la lactose.

Procédé d'obtention de masses plastiques. Adolf Luft, à Lemberg. — (Br. américain 735278. — 20 septembre 1902 — 4 août 1903.)

On fait bouillir un mélange d'acide phénique, de formaldéhyde et d'acide sulfurique ; il se forme un précipité que l'on sépare et additionne de camphre, on traite ensuite cette masse par les alcalis, puis on le dissout dans un mélange de glycérine et de formaldéhyde et on concentre pour arriver à la consistance voulue.

Procédé d'obtention de parfums et désinfectants. Jean Bardin, à Bruxelles. — (Br. américain 738274 — 5 février. — 8 septembre 1903.)

Ce procédé consiste à chauffer un mélange d'alcool et d'une substance pouvant occasionner la solidification de l'alcool avec des parfums, des essences, des désinfectants ou des antiseptiques, jusqu'à dissolution totale.

Vaccine et procédé de préparation. La Fayette R. Parsons, à Détroit, Michigan. — (Br. américain 737656. — 15 février 1902 — 1er septembre 1903.)

La vaccine provenant d'animaux inoculés avec du vaccin de petite vérole est mélangée à de l'alcool trichlorobutylique tertiaire.

Nouvel adhésif. C.-D. Ekman, à Northfleet. — (Br. américain 742174. — 30 juillet 1901. — 27 octobre 1903.)

On fait un mélange à poids égaux d'amidon et d'acide sulfurique contenant de 50 à 85 % de monohydrate, on l'abandonne à la température ordinaire jusqu'à ce qu'on puisse y déceler la présence de saccharose. On neutralise, extrait et purifie le produit.

ALCOOL. — PRODUITS DE FERMENTATION. — FERMENTS

Procédé pour la production d'alcool dénaturé par la fermentation. Gustave Pereire et Gaston Philippe Guignard, à Paris. — (Br. allemand 139387. — 22 novembre 1901.)

Des moûts sucrés sont abandonnés d'abord à la fermentation amyloalcoolique et ensuite à la fermentation alcoolique ordinaire. Les deux fermentations peuvent aussi être effectuées dans l'ordre inverse, mais dans ce cas, le rendement en alcool amylique est plus faible.

Procédé pour séparer le protoplasma de la levure. Dr Hans Buchner, à Munich et Dr M. Gruber, à Vienne. — (Br. allemand 137643 — 3 avril 1901.)

La levure pressée et humide est additionnée d'une petite quantité (5 %) d'un dissolvant organique indifférent (éther, benzène, toluène, chloroforme, éther acétique ou autres éthers, à acides gras, sulfure de carbone, alcool méthylique, acétone, méthylpropylcétone glycérine).

A la place des dissolvants liquides, on peut aussi faire agir sur la levure humide les vapeurs de ces corps.

Procédé pour séparer le protoplasma de la levure. Dr Hans Buchner, à Munich, et Dr Ch. Gruber, à Vienne. — Br. allemand 137995. — 4 février 1902. — Addition au brevet 137643. — 3 avril 1901.)

La levure pressée et humide est délayée dans son poids d'eau avant d'être traitée par les dissolvants organiques

Rectification de l'alcool. C.-J. von Schlichtegroll, à Berlin. — (Br. anglais 10287. — 17 mai 1901.)

On rectifie les liquides alcooliques en les exposant à l'action des températures variant de — 60 à — 70° et filtrant sur du charbon de bois aux mêmes températures. Les substances retenues par le charbon de bois sont éliminées par distillation.

Traitement de la levure. M. P. Davies et E. Wilding, à Londres. — (Br. allemand 8777. — 29 avril 1901.)

La levure ordinaire est lavée à l'eau, pressée, séchée et pulvérisée. La poudre obtenue est additionnée de 25 à 50 % de farine (de préférence de fécule de pommes de terre), et d'un produit diastasique quelconque. Le mélange est chauffé et tamisé.

Perfectionnement à la fabrication de la levure. C.-J. Hunt, à Boston-on-Trent, Staffordshire. — (Br. anglais 22116. — 2 novembre 1901.)

La levure de bière est traitée par le borax ou un autre alcali pour lui enlever sa saveur amère.

Dénaturation de l'alcool. M. Pick (Privilèges russes 6709 et 6710. — 24 avril 1902).

A 100 litres d'alcool à 85-95 %, on ajoute une petite quantité d'émétique et 1 livre et demie de sulfocyanure d'éthyle. D'après un autre procédé, on ajoute par 10 vedros (100 litres environ) d'alcool à 85 %, 6 livres de sulfure de carbone et 3 livres d'une solution à 40 % d'aldéhyde formique.

PIGMENTS

Production de pigment. A.-S. Ramage, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 739444. — 27 mai. — 22 septembre 1903)

On fait passer de l'air dans une solution concentrée de sulfate ferreux, on neutralise l'acide libre et précipite un sulfate ferrique basique. On oxyde le liquide restant jusqu'à ce que les 2/3 du fer restant soient transformés en sel ferrique, on chauffe et ajoute un réactif qui précipite le fer à l'état d'oxyde ferro-ferrique qui se dépose sur le sulfate basique précédemment formé. On sèche et calcine. Ce pigment composite est constitué par un sulfate ferrique basique $Fe^2O^3Fe(SO^4)^3$ recouvert d'oxyde ferroferrique de la formule Fe^2O^3FeO.

Pigments. W. G. Armbruster, à Saint-Louis, Mo. — (Br. américain 740073. — 22 novembre 1902. — 29 septembre 1903.)

On mélange des solutions de sulfure de baryum et de carbonate de sodium, il se forme un précipité de carbonate de baryum, on ajoute alors du sulfite de zinc et on recueille les précipités formés.

Pigments W.-J. Armsbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 740072. — 21 juillet 1902. — 29 septembre 1903.)

On mélange en proportions équimoléculaires des solutions de sulfite de sodium, sulfure de baryum et sulfate de zinc, on sépare les précipités et recommence les opérations avec le filtre.

Procédé de coloration du verre. Franz Scherhag, à Vienne. — (Br. américain 743338. — 15 juin 1901. — 3 novembre 1903.)

La surface est nettoyée, chauffée, puis recouverte d'une couche à base de collodion, puis une matière colorante dérivée du goudron, soluble dans l'eau qu'on fixe après séchage par un vernis susceptible de résister à de hautes températures.

PHOTOGRAPHIE

Obtention de plaques panchromatiques. A Miethe et A. Traube, à Berlin. — (Br. américain 724311. — 6 décembre 1902. — 31 mars 1903.

Les plaques au bromure d'argent sont colorées avec des solutions renfermant des iodures de quinoléine ou de quinaldéine alkylées.

Solution pour la préparation de plaques ou de papiers photographiques. Max Jolles et Léon Lilienfeld, à Vienne, Autriche — (Br. américain 732189. — 30 juin 1897. — 30 juin 1903.

Cette solution est obtenue en ajoutant un sel haloïde d'argent à une solution alcoolique des substances albuminoïdes des grains.

Pellicule photographique flexible. Anthony, à New-York. — (Br. américain 735436. — 7 avril. — 4 août 1903.)

Le support est en cellulose nitrée.

Procédé de développement des images photographiques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 736374. — 20 février. — 18 août 1903.)

On se sert d'une solution renfermant de l'acide amidoorthoxybenzylsulfonique, un sulfite et un carbonate alcalin.

Traitement des épreuves. W. P. Warren, à New-York, N. Y.

On passe au dos de l'épreuve pour la rendre transparente d'une façon permanente un mélange formé de 1/3 huile de ricin et 2/3 vernis au mastic, on peut ensuite colorer et monter l'épreuve.

Procédé de traitement des plaques photographiques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 742405 — 17 décembre 1901. — 27 octobre 1903.)

La plaque photographique ordinaire est traitée par une solution aqueuse du chlorhydrate de l'alcool amidoorthoxybenzylique additionnée d'acétone bisulfite, puis séchée.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production de pierre artificielle avec emploi de résidus de fabrication de la soude par le procédé Leblanc ou le procédé à l'ammoniaque. Hubert Seifarth, à Harpe (Br. allemand 138054, du 4 février 1900.)

Les pierres sont faites avec un mélange de sable, de scories ou de cendre, de chaux ou de résidus de fabrication de la soude.

Procédé pour la production de pierre artificielle au moyen de scories de hauts-fourneaux sans addition de chaux ni de ciment. Fritz Oberschulte, à Niedereving, Dortmund. — (Br. allemand 138312, du 22 novembre 1901.)

Des matériaux siliceux sont mélangés avec des scories de haut-fourneau désagrégées par la vapeur et le mélange est moulé sous pression.

Procédé pour la production de marbre, onyx etc. artificiels. Léonce Beaumel, à Toulouse. — (Br. allemand 138689, du 11 juillet 1902.)

Du spath en poudre mis en suspension dans l'eau est additionné de matière colorante et d'une solution d'alun, le mélange est refroidi et coulé dans des moules. Pour imiter l'onyx, on traite la masse par de l'alun coloré en morceaux de grandeur différente.

Procédé pour la production de plaques de mosaïque. Carl Ludwig Möller, à Hambourg. — (Br. allemand 138698, du 12 octobre 1901).

Au lieu de poser les parties à cimenter directement sur une plaque de verre, on recouvre la plaque de papier-parchemin transparent et enduit à la surface supérieure d'une couche de colle.

Procédé pour la production de calcaires au moyen d'un mélange de chaux, de sable et de terre d'infusoire. Hans Christian Meurer, à Charlottenburg. — (Br. allemand 138935, du 6 mars 1901.)

Ces calcaires s'obtiennent en employant plus de terre d'infusoire qu'il n'en faut pour former avec la chaux un silicate de chaux.

Procédé pour la production de ciment. Julius Gresly, à Liesberg, près Berne. — (Br. allemand 140360, du 5 septembre 1902.)

Le ciment est produit par calcination de mélanges intimes de silicates d'alumine naturels ou artificiels, contenant ou ne contenant pas de chaux, d'une part, et de chaux, principalement à l'état de carbonate d'autre part.

Le mélange correspond à la formule générale suivante :

$$X(SiO^2, 2\,CaO) + Y(Al^2O^3, 2\,CaO),$$

ou

$$X(SiO^2, 2\,CaO) + Y(Al^2O^3, 2\,CaO) + Z(SO^3CaO).$$

le mélange est calciné à une température inférieure au point de fusion.

Procédé pour rendre inoffensive la chaux dans les briques. L. Schmelzer, à Magdebourg. — (Br. allemand 140414, du 19 septembre 1901.)

Pour rendre la chaux inoffensive dans les briques etc., on traite par l'acide sulfurique l'argile servant à la fabrication des briques, ou bien on immerge les briques déjà calcinées dans une solution d'acide sulfurique et on lave à l'eau de chaux ou à l'eau pure.

Procédé pour la production de pierre. Joseph Horak, à Königswinter. — (Br. allemand 140609, du 13 septembre 1901.)

A la sortie des moules, le mélange de chaux, de sable, etc., est durci à la vapeur avant d'être calciné.

Procédé pour la production de pierres artificielles et notamment de pierres à lithographier. Erich Schwannenberg, à Hanovre. — (Br. allemand 140671, du 6 juin 1902.)

Les pierres faites avec un des mélanges connus sont exposées alternativement à l'action de l'acide carbonique et à celle de l'air.

Procédé pour la production de matériaux de construction et d'isolement au moyen de gypse. Ludwig Mack, à Stuttgart (Br. allemand 140706, du 4 avril 1902.)

Le gypse est mélangé avec des déchets stérilisés de plumes d'oiseaux.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la fabrication de l'hydroxylamine par voie électrolytique avec production simultanée de chlore, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322943. — 18 juin. — 22 octobre 1902.)

Objet du brevet. — On peut réduire électrolytiquement les nitrates et l'acide nitrique (*Zeitschrift für Elektrochemie*, t. VII, s. 884. Br. all., b. 29706), le présent brevet a pour but la réduction de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux en présence de l'acide chlorhydrique, au moyen d'un courant électrique; on peut. au lieu des acides, réduire leurs sels ou autres dérivés. On obtient des meilleurs rendements avec une cathode en étain ou avec une autre cathode en employant un sel d'étain que l'on ajoute au liquide de la cathode.

Description. — Dans une cellule à diaphragme on met de l'acide chlorhydrique à l'anode et à la cathode; l'anode est en platine et la cathode en étain et si l'on n'a pas de ce métal, on ajoute 2 à 3 °/₀ de sel d'étain. Puis, on fait couler goutte à goutte une solution concentrée de nitrate de sodium dans le compartiment cathodique. On continue l'électrolyse jusqu'à ce qu'un fort dégagement de gaz soit visible à la cathode. La température est maintenue entre 15 et 20° C. Le rendement est de 80 à 90 °/₀ avec un courant de 300 à 900 ampères par mètre carré.

Procédé pour obtenir un blanc destiné à remplacer le blanc de céruse et le blanc de zinc, par Guérinet-Meynet, rep. par Dony. — (Br. 323242. — 5 juillet. — 5 novembre 1902. — 28 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de l'amiante et de la chaux anhydre et à chauffer le mélange à haute température.

Description. — Mélanger ensemble 30 °/₀ d'amiante en fibres ou en poudre 30 °/₀ de chaux anhydre et 40 °/₀ d'eau. Cette pâte est séchée et chauffée à 200° C. pour être séchée, puis pulvérisée en poudre impalpable.

Procédé pour le traitement de la tourbe, des lichens et des mousses pour la fabrication de la dextrine (achroodextrine) et de l'alcool, par Raynaud, rep. par Chassevent — (Br. 323731. — 22 juillet. — 19 novembre 1902. — 13 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à diluer les matières, à traiter, dans une quantité d'eau égale à deux fois son poids et à chauffer cette dilution sous pression dans un autoclave à 260-220° C., pendant environ une heure et demie, puis à saccharifier pour transformer en alcool par fermentation en ayant soin d'ajouter 2 à 3 °/₀ d'acide que l'on peut aussi introduire au début de l'opération dans l'autoclave.

Procédé de fabrication de l'acide nitrique, par Pauling, rep par Blétry. — (Br. 323440. — 14 août. — 20 novembre 1902. — 14 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer, à une température élevée, un mélange d'oxygène et d'azote sec ou humide après addition d'air frais et de vapeur d'eau. Cette dernière pouvant être remcée par de l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène, par exemple, le gaz d'eau, le gaz mixte, etc. ; 2° au moyen de l'air chauffé au moyen de décharges d'étincelles électriques, en ayant soin que la température à laquelle le mélange d'air et d'azote est porté, soit au moins celle à laquelle le protoxyde d'azote ne peut exister ou se former.

Procédé de production d'oxyde de sodium, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 323793. — 16 août. — 21 novembre 1902. — 14 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le nitrate ou le nitrite de sodium avec du sodium métallique

$$NaAzO^3 + 5\ Na = 3\ Na^2O + Az$$
$$NaAzO^2 + 3\ Na = 2\ Na^2O + Az.$$

Pour le potassium il existe un procédé industriel par Corrington Bolton (*Chem. news.*, 53, p. 285; *Centralblatt.*, 1886, p. 660), ce procédé avait été indiqué par Gay-Lussac et Thénard et Marcourt.

Utilisation des sels de l'oxyde manganique pour oxydation et notamment pour la fabrication d'aldéhydes, de cétones et de quinones, par Lang, rep par Baumann. — (Br. 323196. — 21 août — 25 novembre 1902. — 18 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'oxyde Mn^2O^3 dont on peut obtenir facilement les sels par électrolyse des sels manganeux; les mélanges acides de sels manganeux (il faut opérer en solution acide) peuvent être facilement régénérés, de telle sorte qu'ils ne servent qu'au transport de l'oxygène et que l'on peut, avec les mêmes sels, oxyder des quantités quelconques d'hydrocarbures.

Description. — *Exemple :* 47,5 kil. de sulfate ammoniaco-manganeux $(MnSO^4)^2(AzH^4)^2SO^4$ obtenu au moyen d'une solution acide chauffée avec un excès d'ammoniaque donnent des cristaux jaunes anhydres qui se séparent, dans l'eau froide, en $MnSO^4$, $(AzH^4)^2SO^4$ et $MnSO^4$ sont soumis à l'électrolyse avec 45 kilo-

grammes d'eau et 79 kilogrammes d'acide sulfurique à 98 % dans un électrolyseur revêtu de plomb. Le récipient peut lui-même former l'anode et la cathode peut être également en plomb. La densité du courant à l'anode peut être de 3.5 amp. par centimètre carré. Quand 6 000 ampères-heures ont été envoyés par l'appareil, le manganèse est transformé en sel manganique sous forme d'alun de manganèse ammoniacal $Mn^2(SO^4)^3$, $(AzH^4)^2SO^4$. Quand l'eau évaporée pendant l'électrolyse est remplacée, on agite le mélange tout entier avec 4 kilogrammes de toluène dans un récipient fermé revêtu de plomb. On maintient la température à 50° C. durant la réaction, on ajoute encore 8 kilogrammes d'eau et, au bout de 2 à 3 heures, la réaction est terminée, on obtient 80 % de rendement en benzylol.

Procédé pour l'obtention des sulfures métalliques aux fours électriques, par Société anonyme l'Industrie verrière et ses dérivés, rep par Mosticker. — (Br. 324193. — 4 septembre. — 5 décembre 1902. — 25 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire un sulfate par le charbon dans des fours électriques.

Nouveaux composés titaneux et procédé pour les obtenir, par Spence, rep. par Crespin. — (Br. 324205. — 6 septembre. — 5 décembre 1902. — 26 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'électrolyse une solution bibasique d'un composé de sulfate, de sulfate de titane et de sulfate de sodium (br 289185, 24 mars 1899), avec addition d'acide sulfurique pour obtenir un sel double de sulfate titaneux (sesquisulfate) et de sulfate de sodium.

Nouvelle méthode de préparation des carbures métalliques, par Basset et Germain. — (Br. 324232. — 11 juillet. — 8 décembre 1902. — 26 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par la chaleur en vase clos le cyanure de calcium sec (?).

Procédé d'extraction du calcium métallique, par Société dite : Electrochemische Werke m. B. H., rep par Brandon. — (Br. 324303. — 9 septembre. — 15 décembre 1902. — 28 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser les sels haloïdes de calcium fondus, de préférence le chlorure fondu, en plaçant une petite cathode en face d'une grande anode et en portant à une température qui ne doit pas dépasser celle de la fusion du calcium métallique.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on se sert d'un four électrique simple dont les parois sont constituées par un cylindre en charbon qui doit être au pôle positif de la source d'électricité. Le cylindre est fermé en dessous par un cylindre en terre, la cathode est formée par une tige en fer qui est fixée au corps réfrigérant et s'élève dans le bain. Pour assurer l'étanchéité, le fond du creuset est garni d'une mince couche de spath, lequel, par suite de son point de fusion plus élevé et du refroidissement reste solide en moyenne partie. Le four est garni de chlorure de calcium sec et l'on commence la fusion en intercalant entre le cylindre de charbon et la tige métallique plusieurs résistances d'échauffement consistant en minces baguettes de charbon.

Procédé et four électrique perfectionné pour la fabrication du bisulfure de carbone et autres produits chimiques, par Taylor, rep. par de Mestral. — (Br. 324409. — 31 juillet. — 10 décembre 1902. — 31 mars 1903.)

Objet du brevet. — Four électrique qui est caractérisé surtout par l'emploi d'électrodes auto-renouvelables, disposées de façon à se perpétuer elles-mêmes et à s'alimenter elles-mêmes par gravité.

Perfectionnements dans la fabrication de l'oxygène et de l'air liquide, par Claude, rep par Fayollet. — (Br. 324460. — 15 septembre. — 12 décembre 1902. — 1er avril 1903.)

Objet du brevet. — Appareils destinés à la production de l'air suroxygéné par l'intermédiaire de l'air liquide et procédé consistant à évaporer l'air liquide avec liquéfaction simultanée d'air gazeux préalablement purifié et soumis à une pression plus grande que le liquide à évaporer et cela en faisant circuler méthodiquement en sens inverse l'air liquide à évaporer et l'air gazeux à liquéfier ce dernier traversant d'abord un des compartiments d'un échangeur de température en sens inverse de l'air évaporé, de manière à arriver déjà froid au liquéfacteur et l'air liquide condensé dans ce dernier étant déversé dans le récipient évaporateur du côté opposé à l'arrivée de l'air gazeux concurremment avec l'air liquide d'appoint.

Procédé de fabrication de sulfure de sodium cristallisé, par Drouville, rep. par Matray. — (Br. 324481. — 16 septembre 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le sulfure de sodium sous pression et concentrer rapidement au degré voulu pour la cristallisation.

Perfectionnements au traitement de l'acide épuisé provenant des ateliers de galvanisation ou de provenance analogue et à la fabrication du blanc de zinc et de l'oxyde ferrique, par Howard et Hadley, rep. par de Mestral. — (Br. 324346. — 31 juillet. — 13 décembre 1902. — 3 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer l'acide épuisé par du zinc ; le liquide est ensuite traité par un lait de chlorure de chaux, le fer s'oxyde et se précipite sous forme d'hydrate ferrique que l'on élimine complètement par addition d'un lait de chaux. La liqueur de chlorure de zinc filtrée est précipitée, à son tour, par un lait de chaux, et enfin on récupère le chlorure de calcium, l'hydrate de zinc ayant été préalablement séparé par décantation et filtration.

Nouveau procédé de fabrication de l'hydrate de baryum, par Societa industriale electrochemica di pont Saint-Martin, rep. par Fayollet. — (Br. 324609. — 19 septembre. — 16 décembre 1902. — 6 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application de la série de réactions suivantes :

(1) $BaSO^4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$ (2) $BaS + CO^2 + H^2O = BaCO^3 + H^2S$

(3) $BaCO^3 + 4\,C = BaC^2 + 3\,CO$ (4) $BaC^2 + 2\,H^2O = Ba\,(OH)^2 + C^2H^2$.

Procédé d'utilisation du chlorure de calcium, par BASSET. — (Br. 324698. — 24 septembre. — 19 décembre 1902. — 8 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur les réactions suivantes :

$$Al^2O^3\ 3\,SO^3 + 3\,CaCl^2 = Al^2Cl^6 + 3\,CaSO^4$$
$$Al^2Cl^6 + 3\,H^2O = Al^2O^3 + 6\,HCl.$$

Procédé pour rendre leur activité aux masses catalytiques platinisées, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 324751. — 26 septembre. — 20 décembre 1902. — 9 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger avec le gaz provenant du grillage les masses catalytiques jusqu'à ce que toute volatilisation d'impuretés ait cessé ; 2° à envoyer à travers la masse platinisée un courant de gaz sulfureux sec à une température élevée, l'acide sulfureux pouvant être employé seul ou mélangé à d'autres gaz non oxygénés ou pauvres en oxygène.

Procédé pour la fabrication d'un nouveau chlorure de titane, par SPENCE, rep. par CRESPIN. — (Br. 324835. — 4 septembre. — 26 décembre 1902. — 11 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer d'abord l'hydrate orthotitanique en chlorure $TiCl^5$. Celui-ci est ensuite soumis, dans le compartiment cathodique d'une cuve à diaphragme contenant une cathode en plomb, à l'action d'un courant de 200 ampères par mètre carré et de 3 à 4 volts de tension. Il se forme du $TiCl^3$ et du chlore gazeux que l'on recueille. On évapore, dans le vide, la solution jusqu'à ce qu'elle marque 1,5 de densité à 65°-70° C., puis on fait cristalliser.

Procédé pour la fabrication simultanée de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou d'anhydride sulfurique, par MASSON, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 324859. — 30 septembre. 27 décembre 1902. — 11 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer dans un espace clos chauffé un mélange de 71 de chlore, de 64 d'acide sulfureux pur et de 36 de vapeur d'eau

$$SO^2 + 2\,Cl + 2\,H^2O = SO^4H^2 + 2\,HCl.$$

On chauffe ensuite à 250° l'acide sulfurique pour séparer l'acide chlorhydrique ; si l'on veut obtenir l'anhydride sulfurique, on prend 71 de chlore pur, 64 d'acide sulfureux pur et 18 d'eau

$$SO^2 + 2\,Cl + H^2O = SO^3 + 2\,HCl.$$

Perfectionnements à la fabrication des éthers cellulosiques, par LITTLE, WALKER et MORK, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 324862. — 30 septembre. — 27 décembre 1902. — 11 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la cellulose par l'anhydride de l'acide gras dont on veut préparer l'éther en présence des acides sulfonés aromatiques ou non.

Description. — *Exemple :* On prend 100 parties de cellulose sous forme de coton ou autre, 350 parties d'anhydride acétique, 5 parties d'acide phénolsulfonique et 5 parties d'un phénolsulfonate, 150 parties d'acide acétique glacial, on chauffe à 80° C.

Perfectionnements aux compositions de caséine pour peintures, enduits et autres usages analogues, par HATMACKER, rep. par TAILFER. — (Br. 325004. — 6 octobre. — 30 décembre 1902. — 16 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la caséine par un lait de chaux éteinte avec une solution de sulfate de zinc ou d'alumine.

Description. — *Exemple* : On prend 90 parties de caséine, 90 parties de résine ou huile ou graisse, et 90 parties de chaux éteinte, comme il a été dit.

Procédé de fabrication de l'acide acétique concentré, par BEHRENS JAN. — (Br. 325013. — 7 octobre. — 30 décembre 1902. — 16 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre l'acétate de chaux en tout ou en partie dans l'acide acétique concentré et à décomposer par l'acide sulfureux (?).

Perfectionnements à la décomposition électrolytique des sels alcalins, par WILDERMANN, rep. par BRANDON. — (Br. 325154. — 1er septembre 1902. — 6 janvier. — 20 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire la circulation du mercure et de l'amalgame dans des éléments qui présentent une cloison d'auges superposées, contenant du mercure à surfaces libres ouvertes dans les compartiments de décomposition et de combinaison, en agitant et en mélangeant le mercure et l'amalgame, de manière à produire un amalgame homogène du côté des auges où se trouve le compartiment de décomposition, ce qui fait passer l'amalgame sous la nervure du joint d'où il s'élève par suite de sa légèreté spécifique vers la surface du mercure du compartiment de combinaison, ce qui permet l'emploi de nappes de mercure épaisses et de fortes densités de courant. La vitesse de transfert du métal alcalin du compartiment de combinaison ou de décomposition vers le compartiment de combinaison étant avantageusement commandée et réglée et le rendement des éléments étant beaucoup amélioré.

Perfectionnements dans la fabrication du verre soluble, par SOCIÉTÉ ANONYME D'INDUSTRIE VERRIÈRE ET SES DÉRIVÉS, rep. par MOSTICKER. — (Br. 325164. — 4 septembre 1902. — 6 janvier. — 20 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide silicique avec du carbonate ou du sulfate de sodium et du charbon dans un four électrique à résistances.

Procédé et appareil pour l'obtention du carbonate de plomb, céruse, par Société Union Lead et Oil C°, rep. par Combe. — (Br. 325282. — 20 septembre 1902. — 7 janvier. — 21 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le plomb divisé ou les filaments de plomb de telle sorte qu'ils restent séparés et amenés dans cet état dans la chambre où a lieu la carbonatation.

Procédé pour l'obtention de bioxyde d'azote et d'acide azotique, par Pauling, rep. par Blétry. — (Br. 325244. — 11 octobre 1902. — 8 janvier. — 23 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange d'air et de vapeur ou d'air et de gaz (?) à la température de dissociation de l'eau, et à éliminer l'hydrogène, qui résulte de cette dissociation, par un procédé quelconque.

Procédé d'extraction du tannin physiologique à l'état pur, par Thompson, rep. par Armengaud ainé. — (Br. 325248. — 11 octobre 1902. — 9 janvier. — 23 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire le tannin du bois, par diffusion, à évaporer à sec, et dissoudre dans cinq fois son poids d'eau l'extrait obtenu, ajouter un volume égal d'une solution au millième de pyridine, filtrer après agitation et repos d'une heure, puis faire passer un courant d'acide sulfureux à raison de 400 litres par 1 000 kilogrammes d'extrait sec traité, etc., et filtrer, évaporer rapidement pour obtenir le tannin. Puis on traite le résidu par l'alcool méthylique à 90°, on filtre, distille et sèche dans le vide, on pulvérise et dessèche de nouveau dans le vide en présence de l'acide sulfurique, etc.

Procédé pour employer à l'état de masse liquide ou plastique l'amiante ou le mica, par Raison sociale Grube, Waitz nachfolger, rep. par Blétry. — (Br. 325321. — 5 octobre 1902. — 12 janvier. — 25 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger l'amiante ou le mica pulvérisés à de l'eau, de l'agar-agar et du sulfate d'alumine en solution pour faire des isolants.

Nouveau produit genre celluloïd, à inflammabilité atténuée et son mode de fabrication, par Pillion, rep. par Brandon. — (Br. 325336. — 16 octobre 1902. — 12 janvier. — 25 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à incorporer de la silice au celluloïd.

Description. — Pour cela on mélange 5 à 65 parties du dissolvant du celluloïd à 45-35 parties d'éther silicique.

Procédé pour la fabrication d'amines aromatiques nitriques et halogénées, par Lesser, rep. par Blétry. — (Br. 325534. — 22 octobre 1902 — 22 janvier. — 1er mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'obtention des dérivés substitués nitrés ou halogénés de toutes les amines formant avec l'anhydride phtalique un produit de condensation avec élimination d'eau. 1° En introduisant des groupes nitrés ou halogénés dans les phtalimides correspondants du type $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle AzX$ X, représente un radical aromatique, et en scindant le produit obtenu avec l'amine primitive ou une autre. 2° En introduisant des groupes nitrés ou halogénés dans les acides phtalaminés correspondants du type $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COAzHX\end{matrix}\right.$, X représente le même rendu aromatique, et en scindant la combinaison obtenue ; 3° en introduisant des groupes nitrés ou halogénés dans les phtalimides (1°), transformant les produits substitués ainsi obtenus par chauffage avec quantités équivalentes d'alcali caustique, et les acides phtalaminés correspondants (2°), puis scindant les produits obtenus.

Description. — Exemple : Préparation de la paranitraniline. — 2,23 kil. de phtalanil finement pulvérisés sont dissous dans 14 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé en agitant et chauffant légèrement puis le liquide est refroidi à 0° par un mélange réfrigérant. Le phtalanil dissous se sépare de nouveau partiellement. Ensuite, on fait arriver lentement 2,5 kil. d'acide sulfurique contenant 26 % d'anhydride azotique, de telle sorte que la température ne dépasse pas 3° C. La nitration étant effectuée, on agite encore quelque temps à 0° C. puis on coule sur de la glace. On enlève soigneusement le nitrophtalanil formé, on lave à l'eau jusqu'à cessation de réaction acide. On sèche, chauffe avec 1,1 kil. d'aniline dans un récipient à pression (vase clos) de une demi-heure à une heure, à 170-180° C. Le produit devient liquide. Après refroidissement on entraîne l'aniline, l'o-nitraniline par un courant de vapeur d'eau. On extrait du résidu la p-nitraniline par l'eau bouillante, tandis que le phtalanil restant est débarrassé de l'eau par un chauffage à 150° C., et après pulvérisation est soumis à une nouvelle opération.

Procédé pour la préparation d'une pâte analogue au celluloïd, par Züll, rep. par Marillier et Robelet. — (Br, 325585. — 24 octobre. — 26 janvier 1902. — 2 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre en entier ou en partie par les éthers aromatiques de l'acide phosphorique, tels que les éthers phénylphosphoriques et homologues, l'acide anilide-diphénylphosphorique, etc.

Description. — Exemple. — On prend 100 kilogrammes de nitrocellulose et 50 kilogrammes d'éther éthyldiphénylphosphorique.

Procédé pour l'application à la peinture des sels de zinc, oxyde, oxysulfure et sulfure extraits directement par précipitation de minerai de zinc, par Compagnie des mines d'Arrigas, rep. par Faugé — (Br. 325587. — 24 octobre 1901. — 24 janvier. — 2 mars 1903.)

Objet du brevet — Procédé consistant à purifier le carbonate de zinc provenant du traitement des minerais et à le calciner pour le transformer en oxyde de zinc. Quant au sulfure, on l'obtient en précipitant le carbonate dissous dans l'ammoniaque par l'action du sulfure de sodium, puis le sulfure de zinc est soumis à l'action de la chaleur pour le rendre utilisable en peinture.

Nouveau produit pour nettoyer et remettre à neuf les surfaces polies ou vernies de bois, pierre ou autres, par Wilding et Statt, rep. par Thirion. — (Br. 325588. — 24 octobre 1902. — 24 janvier. — 2 mai 1903.)

Objet du brevet. — Produit consistant en un mélange de farine de céréale ou pâte de bois, d'acide chlorhydrique, de chlorure de chaux, de térébenthine. etc.

Description. — Exemple : On mélange 38,5 % de farine de céréale, 45 % d'acide chlorhydrique, 16 % de chlorure de chaux, et 0,5 % de térébenthine. On applique la pâte et on la laisse quelque temps en contact, et l'on enlève avec un cuir souple ou une brosse.

Procédé d'extraction du tannin des matières tannantes végétales, par Schmalfeldt, rep. par Crespin. — (Br. 325601. — 25 octobre 1902. — 24 janvier. — 4 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières tannantes par des ferments appropriés avec le concours d'une température déterminée.

Description. — Humecter d'une façon homogène, 1 000 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'écorce de chêne, d'écorce de pin, de bois de Québracho, de dividivi, de myrobolan, de galles avec 350 à 400 litres de jus chauffé à 45°, composé de 10 parties d'eau et d'une partie de petit-lait frais, puis étaler la matière en tas d'environ 1,5 m. à 2 mètres, dans un espace clos à la température de 35° C. Ajouter 0,02 d'acide oxalique, laisser 8 à 10 heures en remuant à la pelle. La fermentation achevée on lessive la matière avec de l'eau chaude, pour extraire le tannin. La solution obtenue est limpide et n'exige pas de clarification.

Perfectionnements pour la préparation de l'oxygène, par Jaubert. — (Br. 325627. — 27 octobre 1903. — 26 janvier. — 4 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à froid l'hypochlorite de chaux par le chlorure de cobalt.

Description. — Exemple : 100 parties de chlorure de chaux sec, 100 parties d'eau, 8 parties de chlorure de cobalt sont mélangées pour produire l'oxygène.

Procédé pour la fabrication de carbonates alcalins, par Germain. — (Br. 325793. — 13 septembre 1902. — 2 février. — 8 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les sulfates alcalins par le carbonate de baryum, à une température ne dépassant pas 100° C.

Nouveau produit pour le nettoyage des métaux, cuivre, nickel, etc., par Lévy, rep. par Chassevent. — (Br. 326092. — 4 novembre 1902. — 12 février. — 15 mai 1903.)

Objet du brevet. — Mélange composé de matières grasse et céreuse et de terre réfractaire, etc.

Description. — On mélange ensemble : huile de suint 46 kilogrammes, terre réfractaire 33 kilogrammes, paraffine 5 kilogrammes, cire de Carnauba 5, essence de mirbane 1, huile de coco 10.

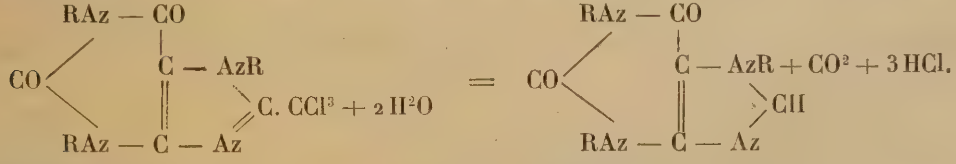
Composition propre au nettoyage des surfaces et objets peints, vernis ou polis, par Screeton et Lloyd, rep. par Brandon. — (Br. 326149. — 7 novembre 1902. — 13 février. — 16 mai 1903.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange d'acide oxalique, de mélasse, de citrons, d'acide chlorhydrique, d'acide butyrique (?) etc., et d'eau.

Description. — On fait bouillir ensemble pour faire une pâte épaisse : citrons 2 kilogrammes, acide chlorhydrique 1 kilogramme, eau 4 kilogrammes, mélasse brute 3 kilogrammes, on ajoute acide oxalique 2 kilogrammes, on laisse refroidir et on mélange 65 parties d'acide butyrique (?) et on additionne d'une quantité d'eau suffisante pour faire 10 litres.

Procédé pour éliminer le groupe méthyle (8) **des dérivés de la méthyl** (8) **xanthine,** par Bœhringer et Soehne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 326295. — 12 novembre 1902. — 17 février. — 21 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par hydrolyse la trichlorométhylxanthine



Description. — Exemple : 1 partie de trichlorométhylthéobromine (8) est dissoute à chaud dans 130 parties d'eau et maintenue à l'ébullition quelque temps, on obtient la théobromine.

Procédé pour la préparation de la xanthine, par Bœhringer et Soehne, rep, par Armengaud aîné. — (Br. 326267. — 11 novembre 1902. — 16 février. — 20 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder la thioxanthine en solution acide, alcaline ou neutre par des oxydants convenables, tels que nitrite, eau oxygénée, bioxyde de manganèse.

Description. — Exemple : 50 parties de thioxanthine sont mises en suspension dans 300 parties moléculaires d acide chlorhydrique fumant, et en agitant à une température ordinaire de la chambre pendant 3 heures. On laisse couler une solution de 60 parties de nitrite de soude dans 190 parties d'eau On agite encore pendant 2 heures, on délaie dans la même quantité d'eau, et on chauffe au bain-marie. On filtre, évapore dans le vide et la xanthine transformée en sel alcalin est précipitée par l'acide acétique.

Procédé pour préparer les dérivés chlorés des méthyl (8) **xanthine**, par Bœhringer et Soehne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 326268. — 11 novembre 1902. — 16 février. — 20 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir en solution ou suspension de la méthyle (8) xanthine ou son chlorhydrate.

Description — Exemple : Pour préparer la monochlorométhyl (8) caféine, on prend 50 grammes de méthyl (8) caféine sèche on les dissout dans 250 centimètres cubes de chloroforme anhydre Cette solution est saturée par de l'acide chlorhydrique gazeux avec de la glace ; le sel chlorhydrique de la base se sépare alors. On ajoute à la masse cristalline encore 250 centimètres cubes de chloroforme anhydre, et on chauffe à l'ébullition dans un appareil à reflux, et l'on introduit en même temps un courant de chlore, lorsque l'on a employé 18 grammes de chlore la réaction est terminée. On refroidit ; le produit se prend en aiguilles blanches fusibles à 208°-210° C.

Procédé pour la préparation de la cellulose de bois à l'aide du chlore dégagé dans l'électrolyse des chlorures métalliques, par Kellner, rep. par Chassevent. — (Br. 326313. — 13 novembre 1902. — 18 février. — 21 mai 1903)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver le chlore dégagé des chlorures métalliques dans des matières végétales traitées par l'eau ou mieux par un lait de chaux ou une faible quantité d'alcali, puis à enlever la matière incrustante par un simple lavage à l'eau chaude, ou par un lait de chaux ou une solution alcaline très diluée.

Procédé pour la fabrication de l'anhydride sulfurique par voie catalytique, par Hölbing et Ditz, rep. par Armengaud jeune. — (Br 326321. — 13 novembre 1902. — 18 février. — 21 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer l'acide sulfurique par voie catalytique en employant comme catalyseurs les sulfates des terres rares (cérium, lanthane, didyme, yttrium, thorium) calcinés préalablement à 300-600°C., employés séparément ou en mélange en proportions voulues.

Moyens perfectionnés de production des chlorates et perchlorates des métaux alcalins et alcalino-terreux, par Threefall et Wilson rep. par Thierry. — (Br. 326460. — 19 novembre 1902. — 21 février. — 27 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'avoir une solution d'acide hypochloreux en certaine quantité obtenue économiquement et commodément, consistant à électrolyser une solution d'un chlorure, entre par exemple, une anode de platine ou d'un alliage de platine iridié et une cathode du même métal ou en charbon, le récipient étant en faïence, porcelaine, etc.. Une petite cellule à diaphragme est ajoutée aux dispositions ordinaires.

Perfectionnements dans la fabrication des composés à base de cellulose nitrée et de caséine, par Esmenger, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 326576. — 21 novembre 1902. — 26 février. — 30 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aldéhyde formique sur les composés à base de nitrocellulose et de caséine pour en extraire le camphre et obtenir des produits sans odeur camphrée.

Nouvelle substance destinée à remplacer le liège et le bois de liège et procédé pour la fabrication de cette substance, par Smith Morrison-Schindler, rep. par Lavoix et Mosei. — (Br. 326580. — 22 novembre 1902. — 26 février. — 30 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la moelle de maïs, de la gélatine, de la glycérine et de l'aldéhyde formique.

Procédé et appareil pour la production électrolytique de composés oxygénés du chlore, par Société Elektrizitäts Actiengesellschaft vormals Schukert et Cie, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 326598. — 22 novembre 1902. — 26 février. — 30 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de production électrolytique des composés oxygénés du chlore, notamment des solutions d'hypochlorite consistant à ajouter de petites quantités de résine aux solutions de chlorures alcalins et en présence de métaux alcalino terreux dans le but d'obtenir des solutions des composés oxygénés du chlore fortement concentrées.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique par les procédés de contact, par Société anonyme la métallurgie nouvelle, rep. par Sturm. — (Br. 326850. — 1er décembre 1902. — 7 mars. — 8 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer préalablement l'oxygène et le gaz sulfureux afin d'amener leur mélange à une température suffisante pour assurer franchement les réactions qui se produisent dans des caissons en verre dans lesquels la substance catalytique est étalée sur des plateaux disposés en chicanes, chaque caisson pouvant être refroidi tant par rayonnement que par un courant d'air froid venant de l'extérieur.

Procédé pour perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des procédés dits de contact, par Société anonyme la métallurgie nouvelle, rep. par Sturm. — (Br. 326851. — 1er décembre 1902. — 7 mars. — 8 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de faire subir aux gaz sortant des fours de grillage un traitement préliminaire qui le débarrasse des poussières et impuretés qui encrassent et altèrent les moyens de contact et consistant à refroidir et laver le gaz puis à le diriger dans un réfrigérant et dans un flacon laveur à acide sulfurique et enfin dans un appareil de dissolution d'où la solution saturée revient dans un réfrigérant, puis dans l'appareil extracteur d'où l'acide sulfureux est expulsé soit par la chaleur du gaz des fours, soit par l'action mécanique résultant du barbotage de l'air préalablemen chauffé.

Procédé de fabrication au moyen de l'apatite ou de tout phosphate naturel du phosphate bicalcique destiné à être employé comme engrais, par Palmaer, rep. par Chassevent. — (Br. 326917. — 2 décembre 1902. — 9 mars. — 9 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à électrolyser un sel donnant à l'anode un acide formant avec la chaux un sel soluble et à la cathode un hydrate basique, le phosphate étant ensuite dissous dans la liqueur acide de l'anode, tandis qu'une quantité convenable de la solution cathodique est ajoutée à la solution acide du phosphate pour précipiter le phosphate bicalcique.

Procédé de fabrication du blanc de zinc et de matières colorantes nouvelles à base d'oxyde de zinc, par Salguer, rep. par Bert. — (Br. 326962. — 3 décembre 1902. — 11 mars. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer les procédés de traitement électrométallurgique des minerais de zinc à la préparation du blanc de zinc.

Procédé et fabrication de nouveaux corps pseudo-ionones, leurs homologues et leurs dérivés et transformation en cétones cycliques, par Société Chuit, Naef et Cie, rep par Casalonga. — (Br. 326982. — 13 décembre 1902. — 11 mars. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à hydrolyser la pseudo-ionone et ses homologues au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique concentrés, puis à transformer ces produits d'hydratation en cétones cycliques.

Description. — *Exemple* : On fait tomber goutte à goutte en agitant 288 parties d'acide sulfurique à 68 $^0/_0$ dans 192 parties de pseudoionone placée dans un mélange réfrigérant composé de glace et de sel. On obtient une huile qui distille à 176-178° (n. c.) sous 9 millimètres de pression, D = 0960 à + 5°C. $C^{13}H^{22}O^2$, 250 grammes du produit ainsi obtenus sont ajoutés peu à peu en agitant dans 1 250 grammes d'acide phosphorique sirupeux entouré d'un mélange réfrigérant. Huile ayant une densité de 0,933 à + 20°C, après distillation dans le vide. C'est l'α-ionone presque pure.

Procédé de fabrication de fils brillants, par Stœrk, rep. par Casalonga. — (Br. 327301. — 13 décembre 1902. — 23 mars. — 19 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation d'une cellulose nitrée facilement soluble, consistant à préparer la cellulose nitrée hydratée à 12 — 20 $^0/_0$ que l'on obtient en exprimant la nitrocellulose provenant des piles laneuses, puis à la déchiqueter et à la dessécher dans un courant d'air jusqu'au moment où elle a atteint le degré d'hydratation indiqué.

Appareil pour la fabrication du tétrachlorure de carbone en continu, par Cote et Pierron, rep. par Chassevent. — (Br 327322. — 13 décembre 1902. — 23 mars. — 19 juin 1903.)

Objet du brevet. — Appareil caractérisé par l'emploi de corps poreux supportant les substances de contact en présence desquelles agissent d'une façon méthodique d'abord le chlore sur le sulfure de carbone, ensuite le sulfure de carbone sur le chlorure de soufre, lesquelles substances de contact sont pour les premières réactions un chlorure métallique pouvant être entraîné par les corps réagissant, le chlorure manganeux notamment et pour la seconde réaction un métal ou du sulfure comme le fer ou le sulfure de fer. L'appareil contient un dispositif qui sépare à chaud le tétrachlorure de carbone du soufre libéré qui rentre automatiquement en réaction.

Procédé de fabrication de combinaisons de l'acide titanique résistant à l'action de l'eau bouillante, avec les acides chlorhydrique. sulfurique et lactique, par Dreher, rep. par Nauhardt. — (Br. 327528. — 20 décembre 1902. — 31 mars. — 25 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre à chaud de l'acide titanique dans de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique en présence d'acide lactique en employant une molécule d'acide sulfurique et deux molécules d'acide chlorhydrique et une ou deux molécules d'acide lactique, ou une demi-molécule d'acide sulfurique, une molécule d'acide chlorhydrique et trois molécules d'acide lactique, et à saturer par un alcalin ou un alcalino-terreux.

Procédé de production des oxydes alcalins, par Fœlsing, rep. par Chassevent. — (Br 327642. — 23 décembre 1902. — 3 avril. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre un métal alcalin avec le peroxyde alcalin correspondant.

Procédé pour l'enrichissement des phosphates pauvres avec production simultanée de sulfate de calcium, par de Wilde, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 327669. — 24 décembre 1902. — 4 avril. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à calciner le phosphate pauvre, puis à traiter par l'acide chlorhydrique de l'acide formique étendu à 10 $^0/_0$. On sépare l'acétate ou le formiate formé aux dépens de la chaux, puis on décompose par l'acide sulfurique pour régénérer l'acide acétique ou l'acide formique.

Procédé pour opérer rapidement la désacidulation et la stabilisation du coton poudre du collodion, de la cellulose nitrée de l'amidon nitré, et d'autres produits de décomposition formés dans ces conditions, par la Firme Selwig et Lange, rep. par Chassevent. — (Br. 327803. — 29 décembre 1902. — 16 avril. — 3 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le coton poudre à une vaporisation dans des centrifuges pour le dessécher.

Procédé de fabrication de l'hydrogène au moyen des dérivés du calcium, par Jaubert. — (Br. 327878. — 31 décembre 1902 — 18 avril. — 6 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer de l'hydrure de calcium au moyen de l'électrolyse

du chlorure, puis à décomposer cet hydrure par l'eau pour obtenir l'hydrogène. Bela von Lengyel (*Math. Nat Wiss. Ber Hungarn* XIV, 180-88-276, Budapest) a dit que le calcium absorbe l'hydrogène même à froid.

Procédé de fabrication d'un caoutchouc synthétique dénommé gomme élastique industrielle, par Jasset. — (Br. 327959. — 15 mai 1902. — 16 mai — 7 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 100 parties de goudron de houille, 25 parties d'acide borique, chauffer à l'ébullition. On enflamme les vapeurs et on laisse brûler jusqu'à apparition d'une flamme verte, puis on éteint. Le mélange est introduit dans un récipient chauffé à 60°C. en même temps qu'on amène l'oxygène pour le transformer en un corps brun visqueux élastique.

Procédé pour des tétrachlorures de carbone, ainsi que leur préparation et leurs applications, par Paraf-Javal. — (Br. 327969. — 23 mai 1902. — 28 mai. — 7 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rectifier les tétrachlorures de carbone obtenus au moyen du sulfure par l'action d'agents d'épuration tels que des oxydants et des sels de zinc, plomb ou autres.

Procédé de séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air liquide, par Société pour l'exploitation des brevets Claude, rep. par Matray. — (Br. 328245. — 5 janvier. — 24 avril. — 8 juillet 1903.)

Objet du brevet — Procédé consistant à combiner la circulation méthodique de l'air gazeux à traiter en sens inverse du liquide, à évaporer avec la liquéfaction partielle de l'air à traiter et avec le retour en arrière du liquide formé de manière à rendre méthodique et aussi complet que possible l'épuisement en oxygène de l'air partiellement liquéfié.

Procédé pour la préparation d'ammoniac, par Woltereck, rep. par de Mestral. — (Br. 328415. — 1er janvier. — 29 avril. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un mélange d'air et de gaz renfermant de l'hydrogène en présence de la vapeur d'eau sur de l'oxyde de fer chauffé au rouge ou sur un oxyde métallique quelconque, véhicule d'oxygène chauffé au rouge sombre.

Fabrication de dérivés métalliques alcalins de la formaldéhyde, par Fœlsing, rep. par Chassevent. — (Br. 328425. — 10 janvier. — 29 avril. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du méthanal sec dans des métaux alcalins en fusion. Poudre blanche volumineuse correspondant à la formule XCOH, X représentant un métal alcalin

Nouveau procédé électrolytique pour la préparation du blanc de plomb, par Syndicat pour l'exploitation des inventions du professeur Œttli, rep. par de Mestral. — (Br. 328490. — 14 janvier. — 1er mai. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans le traitement à l'aide d'électrodes de plomb et d'un courant électrique à voltage relativement faible d'un électrolyte, formé tout simplement de chlorure de sodium en solution à 1 °/₀ et à carbonater le dit électrolyte, soit pendant qu'il est actionné par le courant électrique, soit après que cela a eu lieu. Le blanc de plomb se dépose sous forme de pâte, 5 volts, température de + 15°C. et un ampère par décimètre carré.

Procédé électrolytique pour la fabrication du blanc de zinc, par Syndicat pour l'exploitation des inventions du professeur Œttli, rep. par de Mestral. — (Br. 328491. — 14 janvier. — 1er mai. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Electrolyse d'une solution de sulfate de sodium ou autre sel alcalin avec des électrodes de zinc. Il se forme de l'hydroxyde de zinc, volts 2,5, ampères 10 : par diamètre carré.

Procédés de préparation des acides C.C. dialcoylbarbiturique, par Merk (Allemagne), rep. par Salzer. — (Br. 328492. — 14 janvier. — 1er mai. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir l'éther éthylmalonique sur l'urée en présence d'un alcoolate alcalin.

$$\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>C\,(CO^2C^2H^5)^2 + CO\!<\!\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix} = \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}COAzH\\COAzH\end{matrix}\!\!>CO + 2\,C^2H^6O$$

et à transformer l'acide monoéthylbarbiturique obtenu en acide dialcoylbarbiturique C.C. par action d'alcoylhalogènes en présence d'alcali.

Description. Exemple. — 147 parties de sodium sont dissous dans le moins d'alcool absolu possible. Après refroidissement on ajoute 40 parties d'éther diéthylique, de l'acide éthylmalonique et 173 parties d'urée pulvérisée. Après dissolution à chaud, on chauffe en vase clos à 80-90°C. pendant 6 heures. On décompose le sel sodique obtenu par l'acide chlorhydrique. On chauffe en vase clos pendant plusieurs heures à 100°C. la quantité calculée d'iodure d'éthyle pour une molécule d'acide monoéthylique obtenu et l'on obtient le dérivé diéthylé qui fond à 191°C.

Procédé pour la préparation des acides CC. dialcoylbarbituriques, par Merk (Allemagne), rep. par Salzer. — (Br. 328443. — 14 janvier. — 1er mai. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'application de la réaction du brevet précédent (328492) à la préparation de tous les acides CC. dialcoylbarbituriques, méthyléthyl–éthylpropyl–diisoamyl dibenzylbarbituriques en partant des acides dialcoylmaloniques ou de leurs éthers.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation d'acides sulfoniques des dialkyl p-amido-p oxydiphénylamines, par la fabrique ci-devant Geigy. — (D. R. P. 132221 ; addition à 129024, du 2 mai 1901.)

Traitement des indophénols correspondants par les bisulfites alcalins ou par des solutions aqueuses d'acide sulfureux.

Préparation d'un acide 2-amido-1-naphtylméthanesulfonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 132431. — 15 septembre 1901 ; addition à 117471. — 14 novembre 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet 117471 a été appliqué à l'acide 2-oxy-1-naphtylméthanesulfonique qui se prépare en traitant le β-naphtol par l'aldéhyde formique en présence de sulfite de soude. Cet acide, traité lui-même par les sulfites et l'ammoniaque simultanément ou successivement, se transforme en dérivé amidé correspondant.

$CH^2 - SO^3H$ (naphtalène) — OH ⟶ $CH^2 - SO^3H$ (naphtalène) — AzH^2

Ce composé doit servir à la préparation des azoïques.

Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol, par Chr. Rudolf, à Offenbach. — (D. R. P. 132644. — 14 mars 1900.)

On obtient des produits de condensation hydroxylés en chauffant le p-amidophénol avec des dérivés nitrés. Ils sont solubles dans les alcalis et se forment avec départ d'ammoniaque. Ils doivent servir à la préparation de colorants sulfurés.

Préparation d'un dérivé mononitré du dihydrophenanthrène, par J. Schmidt, à Stuttgart. — (D. R. P. 129990. — 2 juin 1901.)

En faisant agir l'acide nitreux sur la solution benzénique de phénanthrène on obtient, avec de mauvais rendements, l'oxyde de bismononitrodihydrophénanthrène et le bismononitrohydrophénanthrène (*Ber. deutsch. Ges.*, t. XXXIII, p. 3251), dans les eaux-mères, il reste un mélange de phénanthrène et de phénanthrènequinone nitrés. Si, au contraire, on emploie les gaz liquéfiés qui se forment en faisant agir l'acide nitrique sur l'amidon, on arrive à un produit d'addition, du phénanthrène et de 1 molécule AzO^2H, c'est-à dire $C^{14}H^{10}AzO^2H$ qui est un mononitrodihydrophénanthrène.

Préparation d'acides sulfiniques aromatiques, par Fabrique baloise. — (D. R. P. 130119. — 14 août 1900.)

Modification aux brevets 95830 et 100702 qui consiste à décomposer les diazoïques par le bisulfite de soude, l'alcool et une petite quantité de cuivre ou de sels de cuivre.

Préparation d'un acide 2,7-amidonaphtolsulfonique, par Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 131526. — 2 avril 1901.)

L'amidonaphtol-2,7-sulfoné fournit un acide disulfonique qui, chauffé avec les acides étendus, perd un groupe SO^3H pour donner un acide monosulfonique.

Préparation de thio-urées mixtes de la série benzénique ou naphtalénique, par les Farbwerke, à Hœchst. — (D. R. P. 132025. — 31 janvier 1901.)

L'acide amidonaphtolsulfonique-2,5,7 se combine avec les senevols aromatiques. Les thio-urées mixtes servent à la préparation des azoïques.

Préparation d'acide p-chloro-o-amidophénol-o-sulfonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 132423. — 16 mai 1901.)

On obtient l'acide :

en sulfonant le p-dichlorobenzène ; l'acide dichlorobenzènesulfonique est chauffé sous pression avec des alcalis aqueux ce qui remplace Cl par OH. Enfin on nitre et réduit l'acide nitrochlorophénolsulfonique ainsi obtenu.

OH ; SO^3H — (benzène) — AzH^2 ; Cl

Préparation de l'o-chlorotoluène, par la Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (D. R. P. 133000 — 23 novembre 1901.)

On chlorure à 120° le p-toluènesulfochlorure en présence d'agents appropriés et on soumet le produit à l'hydrolyse en le faisant bouillir avec l'acide sulfurique à 80 %. Le groupe sulfonique est éliminé.

Préparation d'éthers dialkylés de la chloroamidorésorcine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 135331. — 9 octobre 1901.)

On obtient les éthers :

en traitant la 2,4,5-trichloronitrobenzène par un alcali alcoolique et en réduisant l'éther chloronitré ainsi préparé.

OCH^3 / AzH^2 — (noyau benzénique) — OCH^3 / Cl

Préparation d'acides benzoïque et phtalique, par la Fabrique baloise. — (D. R. P. 136410. — 26 février 1901.)

L'α-nitronaphtaline et les nitronaphtols-1,4 et 1,2, chauffés avec les alcalis sous pression et un diluant, se transforment en un mélange d'acides benzoïque et phtalique. L'oxydation est cependant incomplète et il se fait, indépendamment de ces acides, 50 % de produits intermédiaires. Ceux-ci peuvent, à leur tour, être oxydés par les agents oxydants alcalins

Les nitronaphtols 1,2 et 1,4 se préparent en chauffant la nitronaphtaline avec des alcalis et des oxydes métalliques oxydants.

Préparation d'acides phtalique et benzoïque, par les Fabriques baloises. — (D. R. P. 138790. — 24 novembre 1900.)

On obtient ces acides en fondant les naphtols avec des alcalis et des oxydants métalliques ou des superoxydes.

Préparation d'acide phtalique et benzoïque, par les Fabriques baloiles. — (D. R. P. 139956. — 26 février 1901 ; addition au précédent.

On a trouvé qu'en chauffant sous pression les naphtols avec les alcalis et les oxydes métalliques, ils sont oxydés à l'état d'acides phtalique et benzoïque. On obtient ainsi moins d'acide benzoïque et plus d'acide phtalique que dans le brevet principal. L'avantage de ce procédé consiste dans l'emploi d'un léger excès seulement d'alcali. Ainsi en chauffant 1 molécule de naphtol avec 2 molécules d'alcali et des oxydes métalliques, il se forme un produit intermédiaire qui, chauffé avec plus d'alcali, donne de l'acide phtalique.

Procédé de séparation de l'o et du p-chloronitrobenzène, par Léo Markwald, à Charlottenburg. — (D. R. P. 137847. — 28 mars 1901.)

Quand on nitre le benzène chloré, il se forme un mélange d'o et de p-nitré duquel on peut isoler par refroidissement le dérivé para fusible à 16°. En poussant le refroidissement plus loin, il se précipite un mélange renfermant environ 21 parties d'ortho pour 10 parties de para. La séparation s'opère en ajoutant de l'alcool dilué, de manière à n'avoir qu'une dissolution partielle à une température supérieure à celle de fusion du mélange. La solution alcoolique est débarrassée de l'alcool, puis refroidie à son tour. Le résidu de la première dissolution est refroidi et fournit une nouvelle quantité de dérivé para.

Préparation d'acide o-toluènesulfonique, par les Fabriques de produits chimiques, de Thann et Mulhouse. — (D. R. P. 137935. — 17 juillet 1901.)

On a remarqué que l'acide o-toluènesulfonique est peu soluble dans l'acide sulfurique à 45 à 66 %. Par conséquent, après avoir séparé l'isomère para de la masse de sulfonation au moyen d'eau, d'après le D. R. P. 57397, on amène la concentration des eaux-mères à éther de 45 à 55 % en acide sulfurique et on refroidit. L'acide orthotoluène sulfonique se sépare presque pur.

Préparation d'acide monoformyl-1,6-naphtylènediamine-6 ou 7-sulfo, par le Dr F. Gaess, à Fribourg. — (D. R. P. 138030. — 14 janvier 1902.)

Voir brevet anglais 3152. *Moniteur scientifique*, 1903, brevets, p. 139.

Préparation d'acide monoformyl-1,6-naphtylènediamine-6 ou 7-sulfo, par le Dr F. Gaess. — (D. R. P. 138031. — 30 mars 1902 ; addition à 138030 précédent).

Le dérivé monoformylé s'obtient par formylation directe, mais on peut aussi le préparer en traitant la base par le dérivé diformylé.

Préparation d'acide méthylènedianthranilique, par Gustave Heller, à Erlangen. — (D. R. P. 138393.)

On condense 1 molécule d'aldéhyde formique avec 2 molécules d'acide anthranilique en présence d'un dissolvant. La constitution du nouveau dérivé est la suivante :

(noyau benzénique)— AzH — CH^3 — AzH —(noyau benzénique)
COOH COOH

Procédé de réduction des dérivés nitrés azoxy, azoïques et hydrazoïques, par la Chemische Fabrik Weiler ter-Meer. — (D. R. P. 138496. — 14 août 1900.)

Le procédé consiste à chauffer ces dérivés avec le fer et les alcalis en présence d'un dissolvant organique.

Par l'action du fer et des alcalis sur le nitrobenzène on obtient l'azoxybenzène, l'azobenzène, l'hydrazobenzène et l'aniline. On peut s'arrêter à chacune de ces phases.

Préparation de chlorure de benzyle et de ses homologues au moyen de chlorure de sulfuryle, par A. Wohl, à Charlottenburg. — (D. R. P. 139552. — 16 juin 1901.)

On obtient facilement du chlorure de benzyle en faisant agir sur un excès de toluène, le chlorure de sulfuryle à 130° dans l'obscurité.

Les homologues du toluène se comportent de la même manière. Ainsi avec le xylène, un seul atome d'hydrogène de la chaîne latérale est remplacé par Cl dans certaines conditions de température.

Préparation de p-amidotolyl-p-oxydiphénylamine, par L. Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 139204. — 15 décembre 1901.)

On obtient cette base

AzH^2 — $C_6H_3(CH^3)$ — AzH — C_6H_4 — OH

en réduisant l'indophénol obtenu en oxydant le p-amidophénol et l'o-toluidine.

Voir brevet anglais 58, 1er janvier 1902.

Préparation d'éthers anthraniliques, par les Fabriques baloises. — (D. R. P. 139218. — 1er juillet 1902.)

Ces éthers se préparent en oxydant la phtalimide par les hypochlorites ou les hypobromites en solution alcaline alcoolique.

Préparation de l'éther méthylique du 2,4,5-amidochloronitrophénol, par l'Aktiengesellschaft de Berlin.

L'éther :

OCH^3, AzH^2, AzO^2, Cl (formule développée du noyau benzénique)

s'obtient en traitant le nitro-p-dichlorobenzène par un alcali alcoolique qui remplace un atome de chlore par OH, l'éther chloronitré est réduit, la base acétylée est nitrée en solution sulfurique et finalement le groupe acétyle est saponifié.

Préparation de produits de condensation du p-amidophénol solubles dans les alcalis, par C. Rudolf, à Offenbach. — (D. R. P. 139961. — 27 janvier 1901 ; addition à 132644. — 14 mars 1900.)

Le procédé du brevet principal appliqué à un mélange de méta ou de p-diamines ou de leurs dérivés acétylés que l'on chauffe avec des nitrés à 175-180°.

Procédé de réduction des dérivés dinitrés de la diphénylamine et du carbazol, par E. Wirth, à Langendreer. — (D. R. P. 139568. — 15 décembre 1901.)

La réduction s'opère sous l'influence des sulfures en vase clos ou ouvert à une température de 110°.

Procédé de préparation d'amidochlorofluorane substitué, par les Farbwerke, de Hœchst. — D. R. P. 139727. — 17 juin 1902.)

On obtient des amidochlorofluoranes alphylés ou alkylés en chauffant le chlorure de fluorescéine ou de fluorescéine chlorée avec les chlorhydrates d'amines grasses ou aromatiques en présence de chlorure de zinc à 160-170°.

Préparation de 4-chloro-2-nitroanisol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. (D. R. P. 140133. — 14 décembre 1901.)

On obtient ce composé :

OCH^3, AzO^2, Cl (formule développée du noyau benzénique)

en traitant le p-dichlorobenzène nitré par les alcalis méthylalcooliques. Ce composé se distingue du p-chloronitroanisol décrit par Reverdin (*Ber. deutsch. Ges.*, 29, p. 2599) par son point de fusion situé suivant Reverdin, à 98°,5, de sorte que l'on serait peut-être en droit d'admettre que le produit de nitration du p-chloroanisol, préparé par Reverdin, renferme un isomère ou bien encore un dérivé binitré.

Rectification. — M. Reverdin nous prie d'ajouter la rectification suivante : « J'ai soumis à un examen comparatif le produit dont fait mention ledit brevet ainsi que le p-chloronitroanisol que j'ai préparé moi-même en partant du p-chloroanisol (*Ber. deutsch. Ges.*, t. XXIX, p. 2599) et dont la constitution a été établie plus tard comme étant un p-chloro-o-nitroanisol (Reverdin et Eckard, *Ber. deutsch. Ges.*, t. XXXII, p. 2623). Il ressort de cet examen que les deux produits sont identiques. Quant à la différence de 2 à 2°,5 entre les points de fusion indiqués (B. A. S. F., 96° ; R., 98,5 ; R. et E., 98°) elle disparaît avec le même thermomètre et dans des conditions identiques.

« La Badische Anilin Soda Fabrik à laquelle j'ai soumis mes expériences est arrivée au même résultat. »

Préparation d'acide pyrocatéchine monosulfonique, par les FABRIQUES GRIESHEIM ELEKTRON. — (D. R. P. 137119. — 25 avril 1902.)

On arrive à préparer un acide sulfonique en fondant, dans des conditions déterminées de température, l'acide dichlorobenzène sulfo avec de la soude. Les 2 atomes de chlore sont seuls remplacés.

$$C_6H_3Cl_2(SO_3Na) + 4\,NaOH = C_6H_3(ONa)_2(SO_3Na) + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Préparation de phtalylchlorimide, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 139553. — 15 décembre 1901.)

Dans un brevet précédent (D. R. P. 102068), on a décrit la préparation de la phtalylchlorimide en faisant agir le chlore sur le sel alcalin de la phtalimide. Dans ces conditions, la réaction se faisait en milieu neutre ; mais on a trouvé depuis qu'il n'est pas nécessaire de passer par l'intermédiaire du sel alcalin, que la réaction se fait aussi bien avec la phtalimide en suspension dans l'eau ;

$$C^8H^5AzO^2 + Cl^2 = C^8H^4AzO^2Cl + HCl.$$

La phtalylchlorimide est donc stable en milieu acide.

Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol soluble dans les alcalis, par le Dr Chr. RUDOLF, à Offenbach — (D. R. P. 139961. — 27 janvier 1901 ; addition à D. R. P. 132644. — 14 mars 1900.)

Cette addition porte sur le remplacement, dans le brevet 132644 (voir plus haut), du p-amidophénol par un mélange de celui-ci avec une méta ou p-diamine de la série benzénique, ou ses dérivés acétylés. L'agent de condensation est l'acide chlorhydrique, et on chauffe le mélange d'amine avec le dérivé nitré à 135-180°.

Préparation d'acides phtalique et benzoïque, par SOCIÉTÉ BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. — (D. R. P. 140999. — 26 février 1901 ; addition à 138790, du 24 novembre 1900.)

Dans les brevets 138790 et 139956 (voir plus haut), on a montré qu'en chauffant les naphtols, avec des alcalis et des sels à réaction oxydante, on arrive jusqu'à l'acide phtalique Il résulte de ces nouvelles recherches que les autres dérivés substitués de la naphtaline, tels que la nitronaphtaline, la naphtylamine, les acides naphtalines sulfoniques, etc., etc., oxydés dans les mêmes conditions fournissent de l'acide phtalique, et, finalement, par suite d'une décomposition plus avancée, de l'acide benzoïque.

Préparation de dérivés de la naphtacènequinone, par le Dr DEICHLER et WEIZMANN, à Genève. — (D. R. P. 134985. — 14 septembre 1900.)

On obtient ces dérivés en chauffant l'anhydride phtalique avec l'α-naphtol en présence d'acide sulfurique ou d'acide borique. Il se forme d'abord un acide α-oxynaphtoylbenzoïque que l'on chauffe plus fort, à 250°, par exemple. Il se déshydrate et donne l'α-oxynaphtacènequinone.

$$C_6H_4(CO)_2O + C_{10}H_7OH = C_6H_4(COOH)-CO-C_{10}H_6OH$$

$$C_6H_4(COOH)-CO-C_{10}H_6OH = H^2O + C_6H_4(CO)_2C_{10}H_5OH$$

Préparation d'acides α-oxynaphtoylbenzoïques, par le Dr DEICHLER et WEIZMANN. — (D. R. P. 141025. — 30 novembre 1900.)

L'acide α-oxynaphtoylbenzoïque s'obtient en fondant avec les alcalis le naphtophtalide, les naphtophtaléines, etc. Cet acide est donc beaucoup plus stable que son isomère l'acide β, décrit dans le brevet précédent, lequel est décomposé par les alcalis L'acide α est intéressant parce qu'il est facilement transformé en naphtacènequinone, ainsi en le chauffant avec l'acide sulfurique il donne la naphtacènequinone qui est employée comme matière colorante ou comme matière première.

Préparation de la dioxynaphtacènequinone, par Deichler et Weizmann. — (D. R. P. 138324. — 14 septembre 1900.)

La dioxynaphtacènequinone s'obtient en fondant l'oxynaphtacènequinone ou son acide sulfonique avec les alcalis avec ou sans addition de chlorate de potasse.

Préparation de dérivés de la naphtacènequinone, par Deichler et Weizmann. — (D. R. P. 138325 ; addition à 134985, du 14 septembre 1900.)

Quand on traite, d'après le brevet 134485 (voir plus haut), 1-α-naphtol et l'anhydride phtalique par l'acide sulfurique et l'acide borique et si on chauffe vers 200 300°, on obtient, au lieu d'acide monooxynaphtacènequinonesulfonique, la dioxynaphtacènequinone ou son acide sulfonique. Cette dioxynaphtacènequinone est identique à l'isoéthinediphtalide. On obtient la dioxynaphtacènequinone en employant un acide sulfurique à 90-100 °/₀ H^2SO^4, tandis qu'avec un acide de 1 à 30 °/₀ de SO^3, on obtient l'acide dioxynaphtacènequinonesulfonique.

Préparation de produits d'addition alcalins des composés polyhydroxylés aromatiques, par Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (D. R. P. 141101. — 1er février 1901.)

Ces composés doivent être employés en pharmacie ou en photographie, on les obtient en faisant réagir les phénols polyatomiques ou les composés renfermant plusieurs groupes OH sur les amines grasses à chaîne ouverte.

Préparation d'amidooxyphénanthrène, par le Dr J. Schmidt, à Stuttgart. — (D. R. P. 141422. — 2 juillet 1902.)

On prépare l'amidooxyphénanthrène en réduisant l'oxime de la phénanthrènequinone qui s'obtient en faisant réagir l'hydroxylamine sur la phénanthrènequinone. On peut opérer la réduction par l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique. La base est précipitée à l'état de chlorhydrate. Ce chlorhydrate est très peu stable en présence des oxydants ou des alcalis. Le mieux c'est de le faire recristalliser dans l'acide chlorhydrique concentré.

Préparation d'o-chlorophénol, par M. Hazard-Flamand, à Paris. — (D. R. P. 141751. — 27 juin 1897.)

On le prépare en traitant le phénol par H^2SO^4 et l'acide phénolparasulfonique est chloré à froid. Le produit qui se forme :

$$C^6H^3 \begin{cases} OH\ (1) \\ Cl\ (2) \\ SO^3H\ (4) \end{cases}$$

chauffé à 180-200° perd un groupe sulfonique et donne l'o-chlorophénol.

Préparation d'acide nitroamidooxybenzylsulfonique, par Kalle, à Biebrich. — (D. R. P. 141783. — 27 mars 1902.)

En faisant réagir le chlorure de benzyle-o-chloré sur les sulfites alcalins, on obtient l'acide o-chlorobenzylsulfonique. Celui-ci :

$$C_6H_4 \begin{cases} CH^2 - SO^3H \\ Cl \end{cases}$$

avec 2 molécules d'acide nitrique donne un acide dinitrochlorobenzylsulfonique lequel au contact de l'ammoniaque subit une transformation inattendue. Non seulement l'atome de Cl est remplacé par AzH^2, mais encore un des groupes nitrés (sans doute celui en ortho de l'atome de chlore) se trouve remplacé par OH. On obtient ainsi l'acide nitroamidooxybenzylsulfonique.

Préparation de dérivés nitrés des amines aromatiques en partant des phtalimides correspondantes, par le Dr Rudolf Lesser, à Berlin. — (D. R. P 141893. — 13 avril 1902.)

Le principe de la méthode consiste à préparer les combinaisons de l'anhydride phtalique avec les amines, à nitrer, puis à séparer l amine nitrée de la combinaison phtalique. Ainsi en nitrant le phtalanile en des conditions bien déterminées, il se fait presque exclusivement le p-nitrophtalanile lequel, chauffé avec l'aniline sous pression, régénère le phtalanile et donne de la p-nitraniline. On obtient aussi, à côté de p nitraniline, le composé qui sert de matière première et qu'il ne reste plus qu'à nitrer. La réaction se fait d'une manière analogue dans le cas d'autres amines aromatiques.

Préparation d'éthers de la nitroamidohydroquinone, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148975. — 5 juillet 1902.)

Les composés de la forme :

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH^3 \\ AzH^2 \\ OX \\ AzO^2 \end{cases}$$

s'obtiennent en chauffant l'éther méthylique du 3-nitro-4-chloro-6-amidophénol avec un alcali en solution méthyl ou éthylalcoolique.

Préparation de sulfochlorure d'orthotoluène, par la Fabrique de produits chimiques, de Thann et Mulhouse. — (D. R. P. 142116. — 17 juillet 1901)

On part de l'acide toluèneorthosulfonique ou plutôt de son sel de magnésium et on fait réagir sur lui l'acide chlorosulfurique. On obtient ainsi l'orthosulfochlorure de toluène en rendement presque quantitatif.

DI ET TRIPHÉNYLMÉTHANE

Acridines.

Préparation d'un colorant jaune du groupe de l'acridine, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (D. R. P. 141297. — 15 mai 1902.)

Ce colorant, qui teint la laine, la soie et le cuir en nuances claires, s'obtient en traitant le jaune de dibenzylacridine de la formule :

$$\begin{array}{c} CH^3 \diagdown \quad \bigcirc \quad \diagup CH \diagdown \quad \bigcirc \quad \diagup CH^3 \\ C^7H^7 - AzH \diagup \quad \quad \diagdown Az \diagup \quad \quad \diagdown AzH - C^7H^7 \end{array}$$

par les agents de sulfonation, ou bien en chauffant le dérivé sulfoné du dibenzyltétraamidoditolylméthane de la formule :

$$\begin{array}{c} \quad CH^3 \qquad\qquad\qquad CH^3 \\ C^7H^7 - AzH - C_6H_2 - CH^2 - C_6H_2 - AzH - C^7H^7 \\ \quad AzH^2 \qquad\qquad\qquad AzH^2 \end{array}$$

de manière à lui enlever AzH^3, puis à l'oxyder.

Préparation de dérivés tétrabromés de la β-nitrofluorescéine, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 139428. — 14 juillet 1901.)

On fait réagir le brome sur la β-nitrofluorescéine résultant de la condensation de l'acide β-nitrophtalique avec la résorcine. L'action du brome se fait en solution aqueuse ou alcoolique, de manière à ce que 4 atomes de brome pénètrent dans la molécule.

Préparation de colorants jaunes dérivés de l'acridine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 141356. — 11 mai 1902.)

Ces colorants se préparent en chauffant les dérivés phtaliques de la métaphénylènediamine ou la métatoluylènediamine avec les bases en présence des chlorhydrates avec ou sans addition de chlorure de zinc à des températures allant à 220°.

L'opération peut s'effectuer en une seule fois en chauffant l'anhydride phtalique de la métaphénylène ou toluylènediamine avec addition de chlorhydrate de ces bases, avec ou sans chlorure de zinc à 220°.

OXAZINES

Préparation de colorants violets et bleus du groupe des gallocyanines, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (D. R. P. 138420. — 4 mars 1902 ; addition à 104625. — 27 mars 1898.)

Le procédé consiste à traiter par SO^2 soit libre, soit combiné, les colorants résultant de l'action des nitrosobases sur les acides gallique, gallanique, gallanilique, etc.

Remarque. — Voir le brevet américain correspondant n° 662224. *Moniteur scientifique*, 1901, p. 207, brevet français, p. 194.

Préparation de leucodérivés du groupe de la gallocyanine, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (D. R. P. 138422. — 4 mars 1902 ; addition à D. R. P. 77452. — 6 octobre 1893.)

Le procédé consiste à condenser avec les phénols les produits qu'on obtient en traitant le chlorhydrate de nitrosodiphénylamine, la nitrosoéthylbenzylaniline par la gallanilide, l'acide gallamique et leurs produits de sulfonation.

Préparation de leucodérivés des gallocyanines, par L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (D. R. P. 138763. — 4 mars 1902 ; addition à D. R. P. 108550. — 12 octobre 1898.)

On soumet les gallocyanines obtenues en condensant les nitrosobases avec les acides gallamiques à l'action des réducteurs.

ANTHRACÈNE

Préparation d'oxyanthraquinones p-substitués, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 131403. — 6 mars 1901 ; addition à D. R. P. 127699. — 26 janvier 1901)

Le procédé du brevet 127699 qui consistait à traiter par les halogènes les α-dioxyanthraquinones est modifié en ce sens qu'on remplace celles-ci par les α-monooxyanthraquinones.

Préparation de bases tertiaires dérivées de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 136778. — 30 septembre 1900 ; addition à 136777. — 22 août 1900)

Préparation d'un produit de condensation de l'anthraquinone-β-monosulfonique avec la p-toluidine, par Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D R. P. 136872. — 9 octobre 1901.)

Quand on chauffe l'acide anthraquinone-β-monosulfonique avec la p-toluidine, il se fait un produit de condensation bien défini qui sert de matière première pour la préparation de matières colorantes de l'anthracène. L'analyse du produit montre que ce n'est pas le résultat d'une réaction analogue à celle de l'action de l'ammoniaque sur l'acide anthraquinone sulfo qui a pour but de remplacer le groupe sulfonique par un reste d'amine.

Préparation de produits polychlorés, non azotés dérivés de l'amidoanthraquinone, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (D. R. P. 137074. — 9 mai 1901.)

Quand on traite les 1,8 ou 1,5-diamidoanthraquinones ou la α-monoanthraquinone en solution acétique par le chlore en excès ; on obtient des dérivés polychlorés dans lesquels les groupes amidés ont été éliminés et remplacés par des OH.

Procédé de purification de l'anthraquinone brute, par Sadler et Adolf. Driedger, à Middlesborough. — (D. R. P. 137495. — 3 septembre 1901.)

Jusqu'ici la purification de l'anthraquinone brute, telle qu'elle résulte de l'oxydation de l'anthracène, s'opérait en traitant d'abord par l'acide sulfurique à 66°, puis par les bases pyridiques ou le naphte. Ces traitements sont inutiles si l'on a soin de faire la recristallisation dans l'aniline ou le nitrobenzène.

Préparation de p-nitrochloro ou p-nitrobromoanthraquinones, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 137782. — 28 août 1900.)

On traite les anthraquinones halogénées obtenues, d'après le brevet 131538, par l'acide nitrique. On obtient ainsi facilement des paranitrohalogénoanthraquinones qui doivent servir à la préparation de matières colorantes.

Préparation d'une tétrabromo-1,4-diamidoanthraquinone, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 137783. — 16 octobre 1898.)

On traite la 1,4-diamidoanthraquinone en solution acétique par un excès de brome à température élevée.

Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par la Badische anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 138542. — 2 mai 1901 ; addition à 109261. — 8 octobre 1898.)

On condense les sulfoalphylamidoanthraquinones avec les amines aromatiques, et on sulfone. Dans le brevet principal, on employait les dérivés halogénoalphylamidés.

Préparation de dérivés halogénés des acides alphylidoanthraquinonesulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 138780. — 13 avril 1898 ; addition à 115048. — 5 juin 1898.)

On traite par les halogènes les acides α ou β-alphylidoanthraquinonesulfoniques obtenus en condensant les α ou β–nitroanthraquinonesulfoniques avec les amines aromatiques.

Préparation d'éthers dialkylés de l'anthrachryzone, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 139424. — 22 mars 1902.)

On éthérifie simplement les sels sodiques par le sulfate de méthyle.

Préparation d'éthers dialkylés de l'amidinitroanthrachryzonedisulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 139425. — 25 mars 1902.)

On sulfone par l'acide fumant les éthers du brevet précédent, puis on soumet à l'action de l'acide nitrique.

Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 139581. — 22 août 1900.)

Ces colorants renferment à la fois des groupements alkylamidés et alphylamidés. On les prépare en condensant les dérivés nitrés, halogénés ou hydroxylés des amidoanthraquinones tertiaires avec les amines aromatiques primaires. Les produits ainsi obtenus teignent, lorsqu'ils sont sulfonés, la laine en nuances rouges, bleues ou vertes suivant la position des groupements dans leur molécule.

Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 139633. — 13 septembre 1901.)

Dans le brevet 129845, on a décrit la préparation d'un mélange de deux colorants obtenus en fondant la β-amidoanthraquinone avec les alcalis. Dans ce mélange se trouve notamment un colorant jaune décrit dans le brevet 133686. Le même mélange s'obtient en traitant la β-amidoanthraquinone par l'acide chromique.

Préparation d'un colorant jaune de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 139634. — 3 décembre 1901 ; addition à 133686. — 6 septembre 1901.)

Le procédé consiste à isoler le colorant jaune du brevet 133686 sous forme de sa combinaison hydrogénée. Pour cela, on soumet le produit à l'action des réducteurs alcalins comme l'hydrosulfite de sodium, etc.

Préparation de purpurine pure, ou mélangée à l'isopurpurine ou à l'alizarine, par R. Wedekind, à Uerdingen. — (D. R. P. 137948. — 12 octobre 1900.)

Les colorants mélangés ou les fontes pour alizarine jaune à l'état de sels de sodium ou de calcium, sont traités par un excès d'alcali et de chaux. De telle manière que les sels de calcium des oxyanthraquinones qui teignent se précipitent, tandis que les sels des oxyanthraquinones qui ne teignent pas restent en solution. On peut isoler de la solution filtrée des laques calcaires du sel sodique de l'acide anthraflavique pur par recristallisation.

Procédé de préparation de flavopurpurine pure ou mélangée à l'isopurpurine et à l'alizarine, à côté d'acide anthraflavique, par Wedekind et Cie, à Uerdingen. — (D. R. P. 140127. — 13 août 1901 ; addition à 137948. — 12 octobre 1900.)

Dans le brevet principal, on a décrit une méthode de séparation des oxyanthraquinones qui repose sur la différence de solubilité des sels de calcium, on peut remplacer la chaux par la baryte, la strontiane ou la magnésie ou encore par les oxydes formant des laques Le principal avantage c'est que, pour la précipitation de la flavopurpurine, on peut employer l'acide sulfurique dilué, opération qui peut se

faire dans des bacs en plomb, tandis que dans le cas de la chaux, on est obligé d'employer l'acide chlorhydrique pur exempt d'acide sulfurique, ce qui est coûteux.

Préparation de sel sodique de l'acide anthraflavique pur, par R. WEDEKIND, à Uerdingen. — (D. R. P. 140128. — 13 août 1901 ; addition à 137948.)

Le procédé du brevet 137948 est conduit de la manière suivante :

La fonte donnant l'alizarine jaune est dissoute dans l'eau, de manière à amener la densité à 10-20° Bé, puis après refroidissement, on filtre la flavopurpurine qui s'est précipitée.

Si l'on emploie une flavopurpurine brute ou bien un mélange de flavopurpurine et d'autres oxyanthraquinones on dissout celles-ci dans la soude ou la potasse étendue concentrée à 10-20° Bé, puis on filtre après refroidissement.

Préparation de colorants azotés bleus dérivés de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 140222. — 15 avril 1900 ; addition à 107730. — 21 octobre 1898.)

Remplacement dans le procédé décrit dans le brevet 107730, de la bromoanthraquinone par les dérivés halogénés de l'α ou la β-alphilidoanthrachryzonesulfonique. Ce procédé consiste à condenser cet acide avec les amines aromatiques.

Procédé de préparation d'acides α-sulfoniques des oxyanthraquinones, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 141296. — 12 avril 1902.)

On traite les α-oxyanthraquinones comme l'érythrooxyanthraquinone, l'anthrarufine, la chrysazine ou leurs acides β-sulfoniques par l'acide sulfurique fumant jusqu'à formation d'acides α-β-di et tétrasulfoniques.

Préparation de matières colorantes du groupe de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 141355. — 26 octobre 1901 ; addition à 139633. — 13 septembre 1901.)

Dans le brevet 139633 (voir plus haut), on a décrit un procédé de préparation d'un mélange de deux colorants, l'un bleu, l'autre jaune, en traitant la β-amidoanthraquinone par l'acide chromique. La modification consiste dans le remplacement de l'acide chromique par d'autres oxydants.

Préparation d'éthers alkylés des acides dinitroanthraflavique et isoanthraflaviquesulfonique, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 143858. — 2 novembre 1902 ; addition à 139425. — 25 mars 1902.)

On sulfone les éthers dialkylés de l'acide anthraflavique et isoanthraflavique et on les nitre ensuite.

Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthraquinone, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 138166. — 2 mai 1901 ; addition à 106227. — 16 octobre 1898)

Dans le brevet principal, on traite les alphylamidoanthraquinones par les halogènes. Dans la présente addition, on soumet au même traitement les produits résultant de la condensation des nitroanthraquinones avec les acides sulfonés des amines.

Préparation de matières colorantes du groupe de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 138167. — 16 janvier 1902.)

Le mélange des colorants obtenus, d'après le brevet 129845, dont l'un est connu sous le nom d'*Indanthrène*, ne résiste pas au chlorage, au contraire, si préalablement, il a été traité par un halogène ou bien des substances susceptibles d'en dégager, on obtient un produit très solide à l'action du chlore.

AZOÏQUES

Préparation de colorants disazoïques dérivés de la m-diamidodiphénylamine, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld. — (D. R. P. 134932. — 22 juillet 1900.)

On combine le dérivé tétrazoïque de la m-diamidodiphénylurée ou de ses homologues avec 2 molécules de l'acide 2,5 amidonaphtol-7-sulfonique. On peut également remplacer la deuxième molécule de l'acide naphtolsulfonique par un acide sulfoné ou carboxylé de la série aromatique. Pour avoir des nuances bordeaux solides, on combine ensuite sur fibre avec le β-naphtol.

Préparation de disazoïques primaires renfermant la m-phénylènediamine en position intermédiaire, par KALLE et C°. — (D. R. P. 135017. — 22 octobre 1901.)

Les colorants dont il est ici question possèdent la constitution :

Acide o-amidophénolsulfo-m-diamine-amine.

Ils s'obtiennent en combinant le diazoïque d'une amine, telle que l'aniline, la toluidine, l'α ou la β-naphtylamine au composé monoazoïque résultant de la métaphénylène ou toluylènediamine avec un acide orthoamidophénolsulfonique. On obtient ainsi des colorants disazoïques teignant la laine en bain acide en jaune brun, devenant violet à noir par chromage. Ces colorants sont très intenses et très solides au lavage.

Préparation de monoazoïques pour mordants dérivés de l'acide 4-chloro-2-amidophénol-6-sulfonique, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 138043. — 22 mai 1901.)

On combine le diazoïque de l'acide 4-chloro-2-amidophénol-6-sulfonique avec le β-naphtol ou son acide 6 ou 7-sulfonique On obtient ainsi des rouges devenant bleu à violet noir après chromage.

Préparation de colorants substantifs dérivés des pyrazolones de la série naphtalique, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld — (D. R. P. 138902. — 12 août 1900.)

On condense les hydrazinaphtols et leurs dérivés avec les composés cétoniques, puis les pyrazolones ainsi obtenues sont combinées à 1 ou 2 molécules de diazoïques ou 1 molécule d'un tétrazoïque. Par exemple, les pyrazolones dérivés de l'acide dioxytartrique obtenues en combinant deux molécules d'hy-

drazinaphtols réagissent avec les diazoïques et les restes diazoïques entrent dans le noyau naphtalique. Avec les pyrazolones obtenues en partant d'une seule molécule d'hydrazinaphtol, l'un des restes diazoïques entre dans le noyau de la pyrazolone et l'autre dans le noyau naphtalique. Suivant la nature du composé diazoïque, on obtient des jaunes, des rouges, des bruns, des violets et des bleus. Les colorants se distinguent par une grande solidité à la lumière, aux alcalis et aux acides. De plus, toutes ces pyrazolones se combinent également avec 1 seule molécule d'un diazoïque pour donner des colorants de propriétés similaires.

Préparation d'un polyazoïque noir pour coton, par Dahl et C°. — (D. R. P. 139127. — 11 mai 1902.)

On arrive à un colorant polyazoïque noir en combinant le tétrazoïque :

$$Cl.\,Az = Az - C^6H^4 - Az^2 - C^6H\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \\ AzH^2 \\ Az = Az - Cl \\ SO^3H \end{array}\right.$$

simultanément avec 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique et 1 molécule de métatoluylènediamine. Ce tétrazoïque s'obtient en diazotant le composé qui résulte de la combinaison de la p-amidoacétanilide diazotée avec 1 molécule d'acide toluylènediaminesulfonique-1,2,4,6.

$$C^6H(CH^3)(AzH^2)(AzH^2)(SO^3H)$$

Le produit désacétylé est tétrazoté en milieu chlorhydrique par 2 molécules de nitrite.

Préparation d'un azoïque brun sur fibre, par Kircheisen, à Zyrardow (Russie). — D. R. P. 139732. — 24 janvier 1902)

[illegible] à faire réagir sur l'extrait de bois jaune le paranitrodiazobenzène. La combinaison peut se faire en substance ou sur la fibre.

Préparation de monoazoïque pour laque dérivé du 3-amido-5-nitro-4-crésol, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 139213. — 28 février 1901.)

Le nitroamidocrésol qui est employé ici s'obtient en soumettant à la réduction partielle le dinitrocrésol-1,4 :

$$C^6H(CH^3)(AzO^2)(AzO^2)(SO^3H)$$

Il est diazoté et combiné au β-naphtol. Ces colorants se distinguent des autres colorants déjà connus en ce qu'ils sont plus purs, plus intenses que ceux dérivés de l'acide nitroamidophénolsulfonique dans lequel le groupe SO^3H remplace le méthyle.

Préparation de colorants disazoïques secondaires substantifs dérivés des éthers dialkylés des diamidohydroquinones, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 139286. — 10 décembre 1901.)

On diazote les éthers dialcoylés de la monoacétyl-p-diamidohydroquinone :

$$(COCH^3)AzH - C^6H^2(OR)(OR) - AzH^2$$

et les combine à l'acide naphtylaminesulfonique-1,6 ou 1,7 ; le composé azoïque est diazoté ultérieurement et combiné à l'acide 2-naphtol-6-sulfonique ou l'acide 2-amido-8 naphtol-6-sulfonique, puis désacétylé.

Les colorants ainsi obtenus et qui possèdent la constitution :

$$CH^3 - COAzH - C^6H^2(OR)(OR) - Az = Az - C^{10}H^5(SO^3H) - Az = Az - C^{10}H^5(OH)(SO^3H)$$

peuvent être pris sur le coton non mordancé et alors ils sont susceptibles d'être diazotés et combinés au β naphtol pour donner des teintes bleu noir. L'éther diméthylique de l'acétyl-p-diamidohydroquinone, s'obtient lorsqu'on acétyle l'éther diméthylique de l'amidohydroquinone, nitre et réduit. Ou encore en le combinant à un dérivé diazoïque et en réduisant le produit. Les éthers éthylés s'obtiennent de même.

Préparation de colorants o-oxyazoïques au moyen de la 1,2,4-trichloro-3-aniline-5-sulfonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 139327. — 21 juillet 1901 ; addition à 138268. — 18 mai 1901.)

On remplace, dans le brevet 138268, l'acide o-nitraniline-p-sulfonique par l'acide 1,2,4-trichloro-3-aniline-5-sulfonique.

Préparation de colorants azimidoazoïques dérivés de l'acide 1,8-naphtylènediamine 4-sulfonique, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort.

On obtient les azimidoazoïques en combinant les diazoïques du p-nitro-o-amidophénol, l'acide nitroamidophénolsulfonique-1,3,2,5 et 1,3,4,5, l'acide picramique, ou l'acide 2,3-amidonaphtol-6-sulfonique avec l'acide 1,8-naphtylènediamine-4-sulfonique et traitant les composés ainsi obtenus par l'acide nitreux. Ces colorants traités par les sels de cuivre ou de chrome donnent des nuances bleues très résistantes.

Procédé pour développer les azoïques dérivés des colorants « oxamines », par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D R. P. 140955. — 9 janvier 1902.)

Les colorants oxamines, tels que le bleu, le violet ou le noir oxamine sont diazotés sur fibre et combinés à la 1,5 ou 1,8-naphtylènediamine ou le dérivé acétonique de ce dernier décrit dans le brevet (122475).

Préparation de monoazoïques pour laine dérivés des indols ou de leurs acides sulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (D. R. P. 141354. — 27 mars 1902.)

On obtient des colorants azoïques teignant la laine en bain acide en nuances allant du jaune au brun, et jouissant d'un grand pouvoir égalisant en combinant les acides indolsulfoniques avec des composés diazoïques d'amines non sulfonés. La combinaison s'opère en solution d'acide minéral concentré.

On arrive à des colorants présentant beaucoup d'analogie avec les précédents en combinant les acides sulfoniques des amines aux indols eux-mêmes, tels que le méthylkétol.

Préparation de colorants disazoïques substantifs dérivés de l'éther diméthylique de la p-diamidohydroquinone, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 141398. — juillet 1902.)

La nitroamidohydroquinonediméthylée de la formule:

OCH^3, AzH^2, AzO^2, OCH^3

est diazotée et copulée à l'acide naphtolsulfonique-2,6. Le colorant nitroazoïque ainsi formé est réduit par le sulfure de sodium, l'amidoazoïque ainsi obtenu est réduit, diazoté et copulé à l'acide naphtylaminesulfonique-1,6 ou 1,7 ou un mélange des deux. On obtient ainsi des verts substantifs qui, diazotés sur fibre et copulés au β-naphtol fournissent des bleus très solides.

Préparation d'un disazoïque mixte, par Dahl et Cie. — (D. R. P. 142497. — 3 juin 1902.)

On combine la tolidine ou la dianisidine avec un acide orthooxycarboxylé comme l'acide salicylique, l'acide crésotinique. Puis ce produit intermédiaire est copulé en solution alcaline avec l'acide amidonaphtolsulfonique R.

Ces colorants sont remarquables parce que les teintures sur coton, traitées par le paranitrodiazobenzène, donnent des noirs.

Préparation d'un monoazoïque pour laine dérivé de l'acide picramique, par Dahl et Cie. — (D. R. P. 142153. — 15 novembre 1902.)

On combine l'acide diazopicramique avec l'acide 1,4-naphtylaminesulfonique. Le colorant ainsi obtenu teint la laine en brun devenant vert olive par chromage.

Préparation de colorants azoïques dérivés de l'acide 1,8-azimidonaphtaline-4-sulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 143387. — 1er août 1902.)

On combine l'acide diazopicramique ou bien les dérivés diazoïques du 6-nitro-2-amidophénol-4-sulfonique, du 4-nitro-2-amidophénol avec l'acide 1,8-azimidonaphtaline-4-sulfonique en solution alcaline.

INDIGO

Préparation de dérivés monoacylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle, par Daniel Vorlaender et Bruno Drescher. — (D. R. P. 131401. — 7 décembre 1900.)

On les obtient par l'action ménagée de l'anhydride acétique du chlorure d'acétyle, du chlorure de benzoyle, etc. Les dérivés monoacylés de l'acide indoxylique sont les plus importants parce que les sels alcalins sont solubles et conviennent parfaitement à la formation d'indigo sur la fibre.

Préparation de dérivés halogénés de l'indoxyle, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 131401. — 25 avril 1901.)

Le procédé consiste à traiter l'indoxyle ou des composés se transformant facilement en indoxyle par les halogènes en solution neutre ou acide. Les composés que l'on obtient sont jaunes, insolubles dans l'eau et les acides, et se transforment aisément en indigo.

Préparation d'acides sulfoniques de la série de l'indol, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 137117. — 25 septembre 1901.)

On obtient des acides sulfoniques de cette série, acides qui renferment le groupe SO^3H dans le noyau benzénique en traitant l'α-méthylindol, le β^1Pr^2-diméthylindol et les dérivés méthylés à l'azote par les agents de sulfonation. Ces nouveaux acides sulfoniques peuvent être condensés avec les cétones du type de la p-diamidobenzophénone ou les thiocétones pour donner des matières colorantes. De plus, ils se combinent aux diazoïques même en présence d'un grand excès d'acides minéraux.

Préparation de dérivés de l'indoxyle au moyen des glycines, par la Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt, à Francfort. — (D. R. P. 137955. — 18 janvier 1901.)

Ce procédé a trait au remplacement, dans l'ancien procédé de Heumann, de la soude par l'amidure de sodium.

Voir *Moniteur scientifique*, 1903, p. 882.

Préparation de phénylamidoacétonitrile et de ses dérivés, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 138098. — 2 août 1901.)

Le procédé consiste à condenser le nitrile glycolique avec l'aniline, ses homologues ou ses produits de substitution :

$$C^6H^5 - AzH^2 + (OH)CH^2 - CAz = H^2O + C^6H^5 - AzH - CH^2 - CAz.$$

Préparation d'indigo au moyen de phénylglycine, par la CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, à Radebeul. — (D. R. P. 138903. — 24 novembre 1901.)

Dans le but d'augmenter le rendement dans la préparation de l'indigo au moyen de la phénylglycine on chauffe celle-ci avec les alcalis en présence d'alcoolates.

Préparation d'indigo, par les FARBENFABRIKEN BAYER, à Elberfeld.— (D. R. P. 138177. — 22 juin 1899.)

Le procédé consiste à partir des éthers neutres de l'acide acétylphénylglycine-o carbonique que l'on soumet à l'action des alcalis et à oxyder les leucodérivés de l'indigo ainsi obtenus.

Préparation de mono et de dichlorindigo, par Arnold RAUTJEN, à Hambourg. — (D. R. P. 139838. — 11 mai 1901.)

Le procédé consiste à faire agir le chlore sur l'indigo sec.

Procédé pour préparer l'indigo réduit, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 139567. — 7 février 1902.)

Le procédé est électrolytique et repose sur la préparation de leuco-indigo en présence de solutions de sulfite. Dans ces réactions, le sulfite agit comme agent véhicule d'hydrogène et se transforme vraisemblablement en hydrosulfite.

Dans le brevet français 312469, se trouve décrit un procédé de réduction basé sur l'action du zinc et des sulfites. ici, le zinc est remplacé par l'action du courant électrique.

Le procédé est important en ce qu'il permet d'obtenir rapidement de l'indigo réduit à l'état pur.

Préparation d'indoxyle au moyen de l'acide méthylanthranilique, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 139393. — 18 décembre 1901.)

Préparation de thioamides dérivés de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 141698. — 10 janvier 1900.)

Dans le brevet 136779, on a montré que l'acide ω-cyanométhylanthranilique peut être transformé en ses éthers lorsqu'on traite ses sels par les agents d'alcoylation ordinaires ou encore en traitant l'acide par les alcools et un acide minéral.

On a trouvé depuis que ces éthers sont transformés en éthers des thioamides par addition de l'hydrogène sulfuré. La réaction se passe comme pour la transformation des nitriles en thioamides en présence d'ammoniaque.Ces produits ainsi obtenus sont ensuite transformés en matière première pour la préparation d'indigo.

Préparation de dérivés de l'indoxyle, par la DEUTSCHE GOLD UND SILBERSCHEIDE ANSTALT, à Francfort. — (D. R. P. 141749. — 20 août 1901 ; addition à 137955. — 18 janvier 1901.)

On a déjà montré que le rendement en indigo est beaucoup augmenté en remplaçant, dans le procédé de Heumann, la soude par l'amidure de sodium. On a trouvé depuis que l'amidure de sodium transforme également la phénylglycinephénylglycide :

$$C^6H^5 - Az \begin{cases} CO - AzH^2.\ C^6H^5 \\ CH^2 - COOH \end{cases}$$

en indoxyle avec de bons rendements.

Préparation d'acide phénylglycine-o-carboné, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 142506. — 9 juillet 1902 ; addition à 125456. — 11 décembre 1900.)

Dans le brevet 125456, on a décrit un procédé permettant de préparer l'acide phénylglycineorthocarboxylé en condensant l'acide orthochlorobenzoïque avec le glycocolle.

Des nouvelles recherches ont montré que le rendement en acide phénylglycineorthocarbonique se fait avec des rendements presque théoriques en mélangeant les sels de l'acide orthochlorobenzoïque et du glycocolle en solution aqueuse en présence de carbonates alcalins.

Préparation d'acide phénylglycineorthocarboné, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 142507. — 4 septembre 1902 ; addition à 125456. — 11 décembre 1900.)

Dans le brevet précédent on a indiqué que les sels alcalins de l'acide orthochlorobenzoïque et du glycocolle réagissent en solution aqueuse pour donner la phénylglycineorthocarbonique. La réaction se fait à l'ébullition et demande 4 à 6 heures. On a trouvé depuis que la réaction est encore beaucoup plus rapide lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse en présence de cuivre en copeaux.

COLORANTS SULFURÉS

Préparation de colorants bleus sulfurés dérivés de la p-monoalkylamido-p-oxyalphylamine, par Léopold CASSELLA, à Francfort. — (D. R. P. 133481. — 30 mars 1901.)

Le procédé est le même que d'habitude ; on chauffe les p-monoalkylamido-p-oxydialphylamines avec du sulfure de sodium et du soufre à 100-140° en présence d'un peu d'eau.

Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 134962. — 25 octobre 1900 ; addition à 131758. — 2 octobre 1900.)

Dans le brevet principal, on a décrit un procédé d'alkylation des leucobases des colorants sulfurés, dans le précédent brevet, on soumet à l'action des agents d'alkylation les teintures sur fibre même.

Préparation de colorants substantifs noirs, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 137108. — 19 novembre 1901 ; addition à 112298. — 2 juillet 1899.)

Dans le brevet principal [1], on fait fondre le dérivé dinitré de la diparaoxydiphénylmétaphénylènediamine avec le soufre et les sulfures On peut le remplacer par le dérivé trinitré de la même base. On obtient ce dérivé trinitré en conduisant 1 molécule de 2,4,6-trinitro-1,3-dichlorobenzène avec 2 molécules de p-amidophénol. La constitution est la suivante :

$$\text{AzO}^2 \text{ (1)}, \ \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OH}, \ \text{AzO}^2, \ \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{OH}, \ \text{AzO}^2 \ \text{sur noyau benzénique}$$

Préparation de colorants sulfurés sous forme pure, par Léopold CASSELLA et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 137784. — 5 avril 1900 ; addition à 132424 — 13 mars 1900.)

Le procédé consiste à traiter les produits cristallisés du brevet 132424 par les oxydants faibles.

Préparation de colorants substantifs verts, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 138104. — 16 novembre 1901.)

On chauffe avec le soufre et les polysulfures la paraoxyphénylthio-urée ou la p-oxythiocarbanilide.

Préparation de colorants directs verts, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 138255 — 19 décembre 1901.)

Le procédé consiste à traiter le violet méthylène ou ses analogues avec l'acide trithiocarbonique ou l'acide orthothiocarbonique Cette action peut se faire en présence de soufre.

Préparation de colorants sulfurés dérivés de la formylmétatoluylènediamine, par les ANILIN et EXTRAKTFABRIKEN GEIGY et Cie. — (D. R. P. 138839. — 19 juin 1902.)

Les dérivés formylés obtenus en traitant la m-toluylènediamine par 1 ou 2 molécules d'acide formique sont fondus à haute température avec les polysulfures alcalins. On obtient ainsi des colorants directs.

Préparation de colorants bruns, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 138858. — 27 février 1902)

On chauffe avec le soufre et les sulfures alcalins la 1,2,4-dinitraniline ou le mélange obtenu en dinitrant l'aniline.

Préparation d'un colorant bleu substantif, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 139099. — 19 juillet 1901.)

On prépare la thio-urée résultant de l'action du sulfure de carbone sur le produit de réduction partielle de l'o-p-dinitro-p-oxydiphénylamine et on le fond avec le soufre et les sulfures.

La fonte est dissoute dans l'eau et le colorant est précipité par un courant d'air et une addition de sels neutres.

Il teint le coton en nuance bleu vert devenant bleu pur par addition d'un oxydant.

Préparation de colorants sulfurés jaunes dérivés de la métatoluylènediamine, par Léopold CASSELLA et Cie. — (D. R. P. 139430. — 13 mars 1902.)

On arrive à des colorants jaunes très solides au lavage et au foulon en chauffant la m-toluylènediamine avec le soufre à des températures ne dépassant pas 220° et traitant les produits ainsi obtenus par des solutions concentrées de sulfures.

Préparation de colorants substantifs dérivés des dithio-urées des métadiamines, par KALLE et Cie. — (D. R P. 139429. — 9 novembre 1901.)

On chauffe les dithio-urées qui dérivent de la métaphénylène ou la métatoluylènediamine avec du soufre et des sulfures à des températures allant de 190 à 280°.

Préparation de colorants gris bleu substantifs, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 139679. — 4 décembre 1901 ; addition à 139099, précédent.)

On fond avec le soufre et les polysulfures les thio-urées dérivées de l'acide p-nitro-o-amido-p-oxydiphénylaminosalicylique ou sulfonique.

Préparation de colorants bleus, par Richard LAUCH, à Uerdingen. — (D. R. P. 139807. — 18 janvier 1902.)

Le procédé consiste à traiter d'abord par les monosulfures alcalins la dinitraniline-1,2,4 ou 1,2,6 ou bien le mélange des deux, puis le produit ainsi obtenu par les polysulfures.

Préparation de colorants sulfurés, par le Dr Wilhelm EPSTEIN, à Francfort. — (D. R. P. 139989. — 22 juin 1901.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins les dérivés p-amidés ou alkylamidés de l'o-mononitrodiphénylméthane ou de l'o-o-dinitrodiphénylméthane.

Préparation de colorants sulfurés, par Richard LAUCH, à Uerdingen. — (D. R. P. 140610. — 23 juillet 1901.)

Quand on prépare les colorants sulfurés dérivés de la p-amidodinitrodiphénylamine de la forme suivante :

$$\text{AzH}^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AzH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{AzO}^2) - \text{AzO}^2$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, brevets, 1900, p. 243.

on obtient des produits très oxydables à l'air et ne se conservant pas. Pour obtenir des produits stables on expose la matière colorante pulvérisée à l'action de l'air.

Préparation de colorants sulfurés purs, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 140963. — 19 novembre 1901 ; addition à 132424. — 13 mars 1900.)

Le produit de la réaction opérée en solution alcoolique, d'après le brevet 132424, est distillé pour chasser l'alcool et le résidu est précipité par un courant d'air et l'addition de sels minéraux.

Préparation d'un colorant direct sulfuré, par la Clayton Aniline C° Limited, à Manchester. — (D. R. P. 140964. — 11 février 1902.)

Le colorant auquel on peut attribuer la constitution :

Az — S — S — Az
AzR^2 — = O O = — AzR^2
S S

s'obtient en oxydant un mélange d'acide diméthyl-p-phénylènediaminethiosulfonique et d'orthodisulfure de phénol en solution alcaline.

Préparation de colorants substantifs sulfurés, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 141970. — 4 décembre 1900.)

On fond avec le soufre et les sulfures un mélange de dérivés de la diphénylamine obtenu en traitant le dinitrochlorobenzène-1,2,4 par la diphénylamine, d'une part, et par l'acide p-amidosalicylique ou le p-amidophénol de l'autre

Le procédé peut encore être appliqué de la manière suivante :

On fait réagir 1 molécule de dinitrochlorobenzène sur les produits de réduction du colorant azoïque résultant de la combinaison de la diazoparanitraniline sur l'acide salicylique en solution alcaline et fondant le produit avec du soufre et des sulfures.

Préparation de colorants substantifs bleus, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 141357. — 16 mai 1902.)

Quand on traite le violet de méthylène ou ses analogues par le chlorure de soufre en milieu sulfurique fumant on obtient des produits qui diffèrent de celui dont on est parti, tant au point de vue chimique qu'au point de vue tinctorial

En effet, ils teignent le coton en bains de sulfures alcalins en violet bleu. On obtient des colorants sulfurés directs en fondant les produits avec du soufre et des sulfures alcalins. Ces colorants teignent le coton en bleu très solide, plus résistant que la teinture des produits résultant de l'action seule du chlorure de soufre.

Préparation de colorants violets bleus substantifs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D R. P. 141358 — 16 mai 1902.)

Le procédé consiste à traiter le violet de méthyle ou ses analogues par le chlorure de soufre en solution dans l'acide fumant

Préparation de colorants substantifs verts, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 141461. — 13 mars 1902 ; addition à 1382555. — 19 décembre 1901.)

Modification au procédé du brevet 138255 (voir plus haut).

Préparation d'un colorant jaune à brun jaune sulfuré, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D R. P. 143455. — 3 août 1902.)

On fond avec le soufre et les polysulfures l'o-p-nitrotoluène-o-sulfamide.

Préparation d'un colorant noir substantif, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 143494. — 15 mai 1900.)

On fond avec le soufre et les sulfures le produit de la condensation de l'o-p dinitrochlorobenzène avec l'acide amidophénolsulfonique.

COLORANTS DIVERS

Préparation de colorants par oxydation d'o-p-diamidophénol ou de p-amidophénol, par Gustave Tschörner, à Reichenberg. — (D. R. P. 138147. — 3 septembre 1901.)

On obtient des colorants dont les teintures sont susceptibles d'être cuivrées ou chromées en oxydant par les oxydants acides en solution aqueuse l'o-p-diamidophénol ou le p amidophénol sous forme de leurs sels. Les agents oxydants que l'on emploie sont le chlorure ferrique ou les persulfates.

Ces colorants teignent le coton en bain de sulfures alcalins ou en bain alcalin réducteur.

Préparation d'un colorant bleu au moyen de la 1,5-dinitronaphtaline, par les Farbwerke Meister Lucius, à Hœchst. — (D. R. P. 138105. — 25 septembre 1900.)

On traite la 1,5-dinitronaphtaline dissoute dans l'acide chlorosulfurique par l'hydrogène sulfuré. Le colorant ainsi obtenu est un bleu très pur.

Préparation de colorants phénoliques, par Arthur Weinschenk, à Berlin. — (D. R. P. 140421. — 1er juin 1902.)

On obtient ces colorants en condensant l'acétanilide ou le dérivé acétylé d'un homologue d'aniline avec un phénol en présence d'oxychlorure de phosphore ou d'un autre dérivé halogéné du phosphore à même fonction. La formation du colorant s'effectue avec départ d'eau et d'acide chlorhydrique et peut se faire en une seule opération sans qu'il soit nécessaire d'isoler aucun des produits intermédiaires. Les colorants possèdent à la fois des caractères acides et basiques. En condensant, par exemple, l'acétanilide

et la résorcine par l'oxychlorure de phosphore on obtient un corps teignant la laine comme un colorant acide. Avec l'acide pyrogallique, on obtient un colorant pour mordants.

Procédé pour teindre des tissus mi-laine au moyen d'un noir d'oxydation, par Georges Bethmann, à Leipzig. — (D. R. P. 141234. — 18 mars 1902 ; addition à 130309.)

Préparation de dérivés alkylés des fluorindines et des isofluorindines, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 142565. — 20 juin 1902.)

On traite les anilfluorindines ou les isofluorindines par les agents d'alkylation. La nuance des dérivés ainsi obtenus qui peuvent être dénommés fluorindiniums, va du violet au bleu. Ils donnent des sels facilement solubles et teignent les fibres végétales en nuances solides au lavage.

Préparation de dérivés acylés des isorosindulines alcoylés, par Léopold Cassella. — (D. R. P. 142947. — 10 septembre 1902.)

On condense les amines aromatiques avec les produits obtenus en faisant agir sur les isorosindulines alcoylées les sulfures alcalins. La condensation s'effectue en présence d'un agent de condensation ou bien sans cet agent.

B. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

AZOÏQUES

Nouvelles matières colorantes azoïques. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 741552. — 4 février. — 13 octobre 1903.)

On fait réagir sur l'acide azimidonaphtalène-4-sulfonique des dérivés diazoïques de l'orthoamidophénol ou de ses composés.

Matière colorante disazoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 741936. — 17 juillet. — 20 octobre 1903.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison d'une molécule 1-5 dihydroxynaphtalène avec 2 molécules acide diazonaphtionique. Sa solution aqueuse est violette en bain acide, elle teint la laine en violet. Cette teinte passe au violet noir par traitement au bichromate et acide acétique.

Par réduction au moyen du chlorure stanneux, elle fournit du diamidodihydroxynaphtalène.

Matière colorante monoazoïque. Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, Berlin. — (Br. américain 743071. — 26 mars. — 3 novembre 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à l'acide β_1-β_2-oxynaphtoïque le diazodérivé de l'acide sulfonique ayant pour formule (C^6H^3 X.SO^3H.AzH^2) dans laquelle X représente AzO^2, Cl ou CH^3. A l'état sec, elle se présente sous la forme d'une poudre rouge légèrement soluble dans l'eau, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violacée. Elle peut former des laques d'une très grande solidité.

Matière colorante trisazoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 748076. — 2 avril. — 29 décembre 1903.)

Cette matière colorante est le sel de sodium d'un acide dont l'*Official Gazette* oublie de donner la formule ou la préparation. Elle se dissout dans l'eau avec une coloration noir bleuâtre passant au vert par addition d'ammoniaque. Elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleue, cette solution laisse déposer un précipité noir rougeâtre par addition de glace. Elle teint en noir intense le coton non mordancé.

ANTHRACÈNE

Procédé de préparation d'acide anthraquinonealphadisulfoniques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 742910. — 27 juin. — 3 novembre 1903.)

Ce procédé consiste à traiter l'anthraquinone ou l'acide anthraquinonealphamonosulfonique par l'acide sulfurique fumant en présence de mercure jusqu'à ce que la disulfonation soit complète, puis à séparer les acides 1,5 et 1,8-anthraquinonedisulfoniques formés.

Acide anthraquinonealphasulfonique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 743664. — 26 juin. — 10 novembre 1903.)

Le sel de potassium de cet acide se présente sous la forme de feuillets brillants jaune paille difficilement solubles dans l'eau. Sa solution aqueuse acidulée par l'acide chlorhydrique tourne au jaune intense par addition de zinc en poudre. Il est transformé en alphaamidoanthraquinone par chauffage à 180° C. avec de l'ammoniaque et en alphaméthylamidoanthraquinone lorsqu'il est traité par une solution de méthylamine à une température de 170 à 180° C.

Acide purpurinealphasulfonique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 746405. — 2 septembre. — 8 décembre 1903.)

Le sel de sodium de cet acide est une poudre rouge se dissolvant dans l'eau avec une coloration jaune rouge, soluble dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques et carbonatés avec une coloration rouge et donnant, avec l'acide sulfurique concentré, une solution jaune rouge qui passe au violet rouge par addition d'acide borique. Il teint en rouge la laine mordancée à l'alumine et en bleu rouge la laine mordancée en chrome.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production de ciment. Eduard Gogler, à Padgorze, près Cracovie. — (Br. allemand 140989, du 18 octobre 1901)

Les matériaux contenant de la chaux et de l'alumine bruts ou déjà calcinés sont fondus avec 3 à 4 fois la quantité d'alcali calculée sur la teneur des matières premières en silicates. Le produit est lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que la teneur voulue en alcali du ciment soit atteinte.

Procédé pour la production de plaques réfractaires. Hausmullverwerthung München, à Puchheim. — Br. allemand 141485, du 24 septembre 1901 ; addition au brevet 137971, du 5 mai 1901.)

Le mélange décrit dans le principal brevet est traitée de telle sorte que la masse fondamentale est additionnée de paille, de sciures de bois, etc., et formée en plaques. Les plaques encore humides reçoivent l'enduit ignifuge et sont séchées.

Procédé pour la production d'une masse à ciment à prise rapide. Wilhelm, à Cologne, Ehrenfeld. — (Br. allemand 141621, du 31 janvier 1902.

A un mélange sec de 2 parties de ciment et de 1 partie de sable ou de 3 parties de ciment et de 1 partie de sable, on ajoute de l'eau à 30 à 40°, contenant par litre 50 grammes de potasse et 17 grammes de chlorure de sodium.

Procédé pour la production d'un ciment imperméable et ne se dilatant pas. Reinhald Bauchspiess, à Kunitz, près Iéna. — (Br. allemand 142272, du 28 septembre 1902.)

100 kilogrammes de ciment calciné, mais non encore moulu sont traités par 10 litres d'un liquide bouillant et contenant 245 grammes de stéarine, 12 grammes de potasse et 10 grammes de colophane. La masse est ensuite séchée et moulue.

Procédé pour la production d'un mélange brut servant à la fabrication de ciment de Portland. Frédéric-George Jordan, à Spokane, Washington. — (Br. allemand 142323, du 17 mai 1902.)

A de la chaux vive, on ajoute de l'argile, on traite le mélange par l'eau et la vapeur et fait moudre le produit.

Pierre artificielle. Adolphe Seigle, à Lyon. — (Br. américain 740188. — 3 janvier. — 29 septembre 1903.)

On fait un mélange de chaux et de calamine calcinée, à 10 $^0/_0$ de ce mélange on ajoute environ 90 $^0/_0$ de sable puis de l'eau, de façon à avoir une pâte susceptible d'être moulée. Après démoulage on soumet à l'action de la vapeur à 6 ou 8 kilogrammes de pression.

Aggloméré à base de charbon et de manganèse. G.-H. Becker, à Covington Ky. — (Br. américain 739815. — 20 mars. — 29 septembre 1903.)

A un mélange fondu de résine et d'huile chauffé à environ 150° Fah. on ajoute de l'acide sulfurique dilué puis un mélange, préalablement chauffé à 200° Fah., de poussière de charbon et d'oxyde noir de manganèse. On moule ensuite pour donner la forme voulue.

Pierre artificielle. Mathilde Cordes, à Hanovre. — (Br. américain 739835. — 1er octobre 1902. — 29 septembre 1903.)

On fait un mélange de chaux hydraulique, d'hydrate ou de carbonate de baryum et d'eau, on ajoute ensuite du gypse, de la tourbe, des cendres et des copeaux,

EXPLOSIFS

Procédé pour la dénitrification de la cellulose nitrée résiduaire. Dr Hugo Richter, à Berlin (Br. allemand 139899, du 30 juillet 1901. — Addition au Brevet 125392, du 1er février 1901.)

Pour dénitrer la cellulose nitrée on emploie du chlorure cuivreux dissous dans une solution de chlorures alcalins, de chlorure d'ammonium etc., éventuellement avec addition de cuivre métallique, mais sans addition d'acide, ni d'ammoniaque. Le reste du procédé est exactement celui décrit dans le brevet 139899.

Explosif de sûreté. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff Actien Gesellschaft, à Berlin. — (Br. anglais 3334, du 10 février 1902.)

Le procédé a pour objet la mise en liberté d'ammoniaque lors de l'explosion de la charge. A cet effet on prépare des poudres explosives contenant un sel d'ammoniaque, un hydrocarbure à poids moléculaire élevé ou un corps analogue. Lorsqu'on emploie l'ammoniaque à l'état de nitrate, l'essence de térébenthine donne les meilleurs résultats. Voici un exemple de cet explosif de sureté : 40 parties de nitroglycérine, 1 partie de nitrocellulose, 27 parties de nitrate d'ammoniaque, 4 parties de nitrate de potasse, 12,5 parties d'un sel à acide gras, 3,5 parties d'un hydrocarbure liquide, 10 parties de farine de seigle, 2 parties de farine de bois.

Mélange pour explosif donnant une forte fumée. C.-N. Schon, Frederiksberg.— (Br. danois 5441, du 5 avril 1902.)

Cet explosif a l'avantage d'être peu coûteux, de se bien conserver et de dégager par l'explosion une forte fumée. Il se prépare en mélangeant de la poudre de zinc et de la fleur de soufre dans des proportions telles que le mélange renferme quantités équiatomiques de deux corps. Sous l'action de l'amorce, le soufre s'unit violemment au zinc en dégageant une fumée blanche.

Perfectionnement à la fabrication des explosifs. F.-W. Jones, à Barwick, Ware, Hertfordshire. — (Br. anglais 18161, du 11 septembre 1901.)

Comme affaiblissant, on emploie un toluène nitré, dont le point de fusion ne dépasse pas 40° et qui, mélangé à la nitroglycérine reste liquide à 40° et au-dessous. On mélange 1 partie de toluène nitré et 2 parties de glycérine, et on y ajoute 5 parties de coton poudre insoluble. La masse est délayée dans 2 parties d'acétone et granulée.

Production d'un explosif T. Schachtebeck, à Foerde près Grevenbrück. — (Br. anglais 11325, du 16 mai 1903.)

Il s'agit, dans ce brevet, d'explosifs de sureté contenant des substances hygroscopiques, comme le nitrate d'ammoniaque. L'explosif est traité, pendant la préparation, par un hydrocarbure volatil et l'eau bouillante. On mélange du charbon et du nitrate d'ammoniaque, on traite le mélange par l'eau bouillante et la gazoline, finalement on ajoute du soufre. Le mélange est granulé sous pression.

Obtention de produits nitrés au moyen de résidus de pétrole, Edeleann et G.-S. Filiti, à Bukarest.

Le résidu huileux est d'abord purifié au moyen d'acide sulfurique et traité à basse température par un mélange nitrifiant d'acide sulfurique et d'acide nitrique Les produits de la réaction sont séparés par l'addition d'eau. Il sont solubles dans l'eau et les alcalis. Mélangés à du nitrate d'ammoniaque ou de potasse, ils forment des explosifs.

Explosif. A. Rodriewicth. — (Privilège russe 7541, du 27 avril 1902.

On fait moudre et on mélange à chaud du nitrate de soude (69 °/$_0$), du nitrate de potasse (5 °/$_0$) du soufre (10 °/$_0$), du goudron de houille (15 °/$_0$) et du bichromate de potasse (1 °/$_0$). Le goudron rend l'explosif insensible à l'humidité. A la place du goudron, on peut employer de la cire, des corps gras ou des hydrocarbures.

TEINTURE. — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé pour la production d'indigo blanc en solution acide. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 137884, du 7 mars 1902.)

Les cuves alcalines, par exemple, une cuve d'indigo, de lessive de soude et d'hydrosulfite, sont traitées par l'acide borique jusqu'à fluorescence et réaction acide. Ces solutions acides d'indigo blanc diffèrent de celles obtenues au moyen d'acide acétique ou d'acide sulfureux en ce qu'elles sont fluorescentes, se recouvrent, de même que les solutions alcalines, à la surface d'une pellicule d'indigo bleu et produisent l'indigo bleu sur la fibre végétale et animale beaucoup plus vite qu'une solution alcaline de même concentration.

Procédé pour la production de couleurs aux mordants au moyen de tétroxynapthaline. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — Br. allemand 138092, du 16 novembre 1900.)

On mordance les étoffes — laine ou soie — par une solution acide de tétroxynaphtaline et l on fixe au moyen de chromates. Les couleurs obtenues sont noires, résistent au lavage, à la lumière et au frottement et se prêtent particulièrement à la teinture du drap de laine, etc.

Procédé pour rendre la laine indifférente par rapport aux matières colorantes spécialement en vue de la teinture polychrome. Max Becke et A. Beil, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 137977. du 20 octobre 1900.)

Les fibres de laines sont traitées en bain bouillant par une solution de tanin et de sels métalliques (sels d'antimoine, de chrome ou sels stanneux), et l'on tire ces fibres mordancées avec des fibres blanches et non mordancées. Si l'on teint le tissu au moyen de colorants azoïques, acides, etc., les fibres mordancées se colorent plus faiblement que les autres Elles attirent par contre très vigoureusement les colorants basiques. Ceci permet de réaliser très facilement les contrastes de nuances les plus divers.

Procédé pour la production de rouge de kola Ludwig Bernogan, à Hanovre. — (Br. allemand 137060 — 22 novembre 1901.)

Les noix de kola sont lavées à l'eau pour éliminer les matières extractives, et le résidu est épuisé par l'alcool. Le produit obtenu en chaussant l'alcool par distillation est développé.

Procédé de teinture par la matière colorante bleue dérivée de l'anthracène et décrite dans le brevet 129845. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 139834 — 6 février 1901.)

La matière colorante est cuvée avec des agents alcalins, et le liquide obtenu est porté sur la fibre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Production d'uréides des acides dialcoylacétiques, par Merk (Allemagne), rep. par Salzer. — (Br. 328494. — 14 janvier. — 1er mai. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant 1° à traiter un mélange d'acide dialcoylmalonique et d'urée par l'oxychlorure de phosphore ou par d'autres chlorures d'acides ; 2° en condensation d'un mélange d'acide dialcoylmalonique et d'urée par un traitement à l'acide sulfurique fumant en acide uréido-dialcoylmalonique et dans le dédoublement du dérivé obtenu, par chauffage, en acide carbonique et dialcoylacétylurée

$$(Alc)^2\,C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} + H^2AzCOAzH^2 = (Alc)^2\,CH.\,COAzH - COAz^2 + CO^2 + H^2O.$$

Description. Exemple. Production de la diéthyldiacétylurée. — 1° 32 parties d'éther diéthylmalonique sont mélangées intimement avec 32 parties d'urée, puis on ajoute 25,6 p. d'oxychlorure de phosphore. La réaction est très vive et quand elle est calmée, on chauffe plusieurs heures au bain-marie. Après refroidissement on lessive à l'eau froide. On dissout le résidu dans l'eau chaude ; 2° 2 parties d'acide diéthylmalonique, 1 partie d'urée sont additionnées de 4 parties d'acide sulfurique fumant à 70 % d'anhydride, bien refroidir dans un mélange de sel et de glace. On reprend par 5 fois son poids d'eau froide. Le résidu cristallin est cristallisé dans l'eau chaude. L'acide uréido-di-éthylmalonique obtenu se change à 162° en urée diéthylacétylique.

Perfectionnements apportés dans la composition et la préparation des matières plastiques à base de nitrocellulose, par Compagnie française du celluloïd, rep. par Mathieu. — (Br. 328658. — 21 janvier. — 7 mai. — 17 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition de caséine au celluloïd.

Description. Exemple. — 100 parties de caséine sont mélangées avec 5 parties d'acétate d'urée, dissoutes dans l'alcool. La masse se gonfle en 48 heures, l'urée est entièrement pénétrée et la masse est prête à être incorporée au celluloïd.

Préparation de formiate d'ammoniaque et d'ammoniaque, par Schultius, rep. par Blétry. — (Br. 328674. — 21 janvier. — 7 mai. — 18 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'action de la mousse de platine, en présence de décharges électriques obscures, un mélange de gaz tel que le gaz Dowson, par exemple, ou tout autre mélange gazeux azoté et carboné et de vapeur d'eau pour obtenir l'ammoniaque. On effectue l'opération de telle sorte que la température ne dépasse par 80°C.

Perfectionnement à la séparation des mélanges gazeux, par Lévy et Helbronner, rep. par Josse. — (Br. 328770. — 24 janvier — 9 mai. — 20 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à rendre des mélanges gazeux d'azote et d'oxygène, graduellement de plus en plus pauvres en oxygène et de plus en plus riches en azote, en les mettant en contact successivement et d'une façon séparée avec des mélanges liquides d'oxygène et d'azote qui sont à plus basse température et plus pauvres en oxygène que les mélanges gazeux mis en contact avec eux. Dans ces contacts intimes des gaz et des liquides, il s'opère un échange à la suite duquel une partie de l'oxygène gazeux est liquéfié, tandis qu'une partie correspondante d'azote liquide se vaporise par suite de la différence de volatilité entre l'oxygène et l'azote, les mélanges liquides deviennent donc de plus en plus riches en oxygène et de plus en plus pauvres en azote. Par une série d'échanges de cette nature suffisamment répétés, l'air ainsi traité donnera de l'oxygène liquide à faible teneur d'azote et un mélange gazeux d'oxygène et d'azote suffisamment exempt d'oxygène.

Perfectionnement dans la fabrication du sulfate de cuivre, par Gin et la Société la Métallurgie Nouvelle, rep. par Sturm. — (Br. 328800. — 26 janvier. — 12 mai. — 20 juillet 1903.) (Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 28 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les solutions de sulfate de cuivre et de fer dont on a séparé le sulfate ferrique par précipitation par le cuivre et à soumettre la solution, aussi concentrée que possible, 350 à 400 grammes par litre, sous pression à une température voisine de 160° C. Le sulfate ferreux s'insolubilise et peut être séparé du sulfate de cuivre qui reste en solution.

Procédé d'extraction de l'acide titanique de ses mélanges avec du fer et de l'aluminium, par Dreher. — (Br. 328855. — 27 janvier. — 12 mai. — 20 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à froid ou à chaud par l'hydrogène naissant, la dissolution de ces mélanges dans des acides qu'on neutralise ensuite à peu près par de l'alcali terreux ou des carbonates correspondants ou par d'autres moyens appropriés et qu'on additionne de solutions telles que celles de sels acides sulfureux, d'acide acétique ou d'acide formique qui peuvent s'unir à l'acide

employé sans pouvoir dissoudre l'oxyde de titane, de sorte que tout le titane se précipite à l'état d'oxyde d'un degré inférieur. L'hydrogène peut être produit par électrolyse.

Description. — Exemple : 100 parties d'un résidu provenant du traitement de la bauxite et contenant 70 °/₀ de fer environ et 20 °/₀ de titane sont digérées avec une solution chaude d'environ 100 parties d'acide sulfurique concentré, 300 parties de bisulfate de soude et 1 000 parties d'eau. On filtre et la liqueur est soumise à l'électrolyse, de façon à ce qu'elle soit à la cathode dans un vase poreux et qu'à l'anode soit placée une solution d'acide sulfurique. On emploie le plomb comme électrode à chaque pôle. La dissolution vire au bleu ; ensuite, on ajoute une dissolution de soude à peu près dans la proportion de 90 °/₀ de la quantité nécessaire pour saturer tout le titane en précipité exempt de fer. On lave, en ajoutant au commencement un peu de bisulfate.

Solution de caséine, par Société Casein Company of America (Et.-U. d'Amérique), rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 329338. — 13 février. — 27 mai. — 29 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une solution de chlorhydrate de caséine (caséine précipitée par l'acide chlorhydrique) en y ajoutant 10 à 15 °/₀ de son poids de phosphate de sodium, de préférence de phosphate trisodique.

Couleur et son procédé de fabrication, par Armbruster et Morton, rep. par Brandon. — (Br. 328806. — 26 janvier. — 12 mai. — 20 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble des solutions de sulfate de zinc, d'un carbonate alcalin et de sulfure de baryum.

Description. — Mélanger ensemble des solutions de 80,500 kil. de sulfate de zinc, de 53 kilogrammes de carbonate de sodium et 169 kilogrammes de sulfure de baryum. Ce produit diffère du lithopone qui est un mélange de sulfure de zinc et sulfate de baryum.

Couleur et son procédé de fabrication, par Armrruster et Morton, rep. par Brandon. — (Br. 328807. — 26 janvier. — 12 mai. — 20 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Mélange provenant de la précipitation de solution des hydrates de baryum, de carbonate de sodium et de sulfate de zinc.

Description. — Mélanger ensemble des solutions faites avec 191 kilogrammes d'hydrate de baryum, 53 kilogrammes de carbonate de sodium et 80 kilogrammes de sulfate de zinc.

Procédé pour produire l'hydrazine et ses dérivés, par Schistakoff (Russie), rep. par Thirion. — (Br. 329430. — 16 février. — 29 mai. — 30 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir les hypochlorites et les hypobromites sur l'urée :

$$CO\begin{matrix}\diagup AzH^2\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + NaOCl = CO^2 + NaCl + AzH^2 - AzH^2$$

$$CO\begin{matrix}\diagup AzR\\ \diagdown AzH^2\end{matrix} + NaOCl = CO^2 + NaCl + AzH^2 - AzR.$$

On opère à 0° et on continue la réaction en présence d'aldéhydes ou de cétones.

Description. — Exemple : 60 grammes d'urée sont dissous dans peu d'eau, on refroidit au-dessous de 0° C., on ajoute 1 400 centimètres cubes d'une solution refroidie à 0° d'hypochlorite de chaux contenant 50 grammes de chlore actif par litre. On ajoute alors 100 grammes environ de benzaldéhyde et l'on chauffe jusqu'à 80-90° C. et après refroidissement on sépare l'hydrazide que l'on transforme en chauffant avec des acides en sels d'hydrazine et benzaldéhyde.

Procédé de fabrication d'aldéhyde, par Fœlsing, rep. par Chassevent. — (Br. 329592. — 18 février. — 3 juin. — 1ᵉʳ août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir sur des composés de la série grasse ou aromatique des dérivés alcalins du formol.

Description. — Exemple : Avec le chloroforme on obtient la trialdéhyde

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ COHC - & C & - COH \\ & | & \\ & COH & \end{matrix}$$

avec l'acide chloracétique la dialdéhyde

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ COH - & C & - COH \\ & | & \\ & COOH & \end{matrix}$$

avec le chlorure d'éthyle, l'aldéhyde ordinaire et avec l'o-nitrochlorobenzol la benzaldéhyde ortho nitrée.

Composés contenant du silicium, de l'oxygène et du carbone en combinaison chimique et leurs procédés de fabrication, par Société the Acheson Company (Et.-U. d'Amérique), rep. par Thirion. — (Br. 329778. — 27 février. — 10 juin. — 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans un four électrique, à une température inférieure à celle de la production du carborandum, un mélange de carbone et de silice tel que le carbone soit en quantité insuffisante pour réduire toute la silice.

Description. — Exemple : Prendre 33,3 °/₀ de carbone pulvérisé, 66,6 °/₀ de silice pulvérisée, mélanger intimement et chauffer dans un four électrique avec un courant de 85 volts et 500 ampères. Le produit obtenu est jaune clair à 150° C. et gris vert lorsqu'il est froid. Il répond à la formule Si^2C^2O, on lui donne le nom de « siloxicon ».

Procédé chimique pour obtenir la séparation de l'alun, sulfate double d'alumine et de potasse et des minerais d'alun, par SOCIETA ROMANA SOLFATI (Italie), rep. par BERT. — (Br. 330280. — 16 mars. — 24 juin. — 17 août 1903.).

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir la séparation de l'alun et des minerais d'aluminium, attaquables par les acides (bauxite, leucite, aluminite, hydrargillite, lowigite, kaolin, etc.), en hydrate d'alumine et en chlorure azotate ou sulfate de potassium. Ce procédé se fonde sur les réactions suivantes :

$$2\,(AlCl^3KCl) + 3\,CaCO^3 = Al^2O^3 + 3\,CaCl^2 + 2\,KCl + 3\,CO^2$$
$$4\,CaCl^2 + Al^2\,(SO^4)^3\,K^2SO^4 = Al^2Cl^6 + 2\,KCl + 4\,CaSO^4.$$

Couleur et son procédé de fabrication, par ARMBRUSTER et MORTON, rep. par BRANDON. — (Br 329676. — 24 février. — 6 juin. — 4 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir une couleur en mélangeant des solutions de poids équimoléculaires d'hydrate de baryum, de carbonate, d'un métal alcalin et d'un sel de zinc.

Perfectionnement dans la fabrication des couleurs, par ARMBRUSTER et MORTON, rep. par BRANDON. — (Br. 329677. — 24 février. — 6 juin. — 4 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger une solution de sulfate de zinc avec une solution d'un alcali tel que la soude, par exemple, puis à ajouter une solution de sulfure de baryum, de telle sorte que l'on obtienne un mélange d'oxyde de zinc et de sulfate de baryum.

Couleur économique à base de chlorite, par LAPOUCHKINE DEMIDOFF (Russie), rep. par THIRION. — (Br. 329921. — 3 mars. — 13 juin. — 18 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer des couleurs pour bâtiments au moyen de la chlorite calcinée ou non.

Perfectionnement dans la fabrication des couleurs, par HARDINGHAM (Angleterre), rep. par THIRION. — (Br. 330224. — 23 mars. — 23 juin. — 14 août 1903.)

Objet du brevet. — Emploi de l'oxysulfure d'antimoine obtenu par volatilisation du sulfure d'antimoine dans un courant d'air modéré pour la fabrication de couleur.

Procédé de fabrication de l'acide chlorhydrique et des cyanures au moyen de sulfocyanures, par TCHERNIAC, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 330308. — 16 mars. — 25 juin. — 17 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder le sulfocyanure au moyen d'un mélange d'acide nitrique et d'air.

Description. — On introduit une petite quantité d'acide nitrique dilué dans un récipient de forme convenable et l'on chauffe à 100° environ et l'on fait entrer lentement la solution de sulfocyanure pendant qu'un fort courant d'air traverse le mélange. Le rapport de l'oxygène au sulfocyanure est réglé de façon qu'il entre un peu plus d'oxygène que l'exige l'équation :

$$HSCAz + 3\,O = SO^2 + HCAz.$$

Procédé de fabrication de couleur, par ARMBRUSTER et MORTON, rep. par BRANDON. — (Br. 330513. — 23 mars. — 30 juin. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un sel de zinc autre que le sulfate par l'hydrate de baryum en solution, puis à ajouter une solution de sulfate de zinc.

Procédé et appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique, par FERGUSON, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 330521. — 23 mars. — 30 juin. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de régler la température et de diluer graduellement le mélange gazeux pour obtenir un rendement très avantageux consistant en ce que le mélange originel contenant de l'acide sulfureux et de l'oxygène libre est soumis à une conversion partielle en acide, puis soumis dans une autre chambre de contact contenant un refrigérant gazeux, généralement de l'air atmosphérique renfermant une plus forte proportion d'oxygène libre que le mélange gazeux.

Procédé de préparation rapide de solutions diluées de matières difficilement solubles, par SOCIÉTÉ KAPP et JOSEPH (Allemagne), rep. par BLÉTRY. — (Br. 330564. — 24 mars. — 2 juillet. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la substance dans une solution convenable, puis à additionner d'un sel soluble et à mélanger la solution obtenue avec de l'eau.

Description. — Exemple : 20 parties de goudron sont dissoutes dans de l'acide acétique et on ajoute 50 parties de chlorure de calcium. La solution claire est versée dans 10 000 parties d'eau, elle s'y mélange sans agitation.

Emploi nouveau des siliciures métalliques, par JOUVE. — (Br. 330666. — 28 mars. — 4 juillet. — 24 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'utilisation des siliciures dans la fabrication des ustensiles inattaquables aux acides.

Procédé de fabrication des combinaisons de cellulose façonnées, par LEDERER (Allemagne), rep. par NAUHARDT. — (Br. 330714. — 30 mars. — 1er juillet. — 24 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'emploi des celluloses acidylées dans la fabrication des fils, rubans, etc., comme cela a lieu pour la nitrocellulose.

Procédé de production de la soude et de la potasse caustique, du chlore et de l'acide chlorhydrique par voie électrolytique, par Heibling, à Fos (Haute-Garonne). — (Br. 330807. — 4 avril. — 9 juillet. — 26 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi exclusif d'électrodes, d'agglomérés, d'argent poreux et divisé ou de sels d'argent insolubles obtenus soit par compression mécanique, soit par voie de formation électrique dans le but de fixer et d'abandonner alternativement le chlore sous l'action d'un courant, la base alcaline s'hydratant elle-même aux dépens de l'eau des solutions.

Procédé de fabrication du sulfate de cuivre et des alcalis caustiques par électrolyse des chlorures alcalins, par Granier, rep. par Chassevent. — (Br. 330963. — 6 avril. — 15 juillet. — 28 août 1903)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fabriquer du sulfate de cuivre et des alcalis caustiques par électrolyse dans un électrolyseur à diaphragme avec anode en cuivre ou en alliage de cuivre d'un mélange de chlorure alcalin et de chlorure cuivreux soluble dans ce dernier, afin que le chlore qui se dégage aux anodes se combine au fur et à mesure de sa production au cuivre des anodes et donne naissance à du chlorure cuivreux pulvérulent, lequel peut ensuite, par l'action de l'acide sulfurique concentré, être transformé en sulfate de cuivre et donner de l'acide chlorhydrique.

Procédé de préparation du méthylalisosulfocyanate d'allyle, par Diot, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 330998. — 7 avril. — 15 juillet. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation du méthylalisosulfocyanate d'allyle constituant un stérilisateur général des ferments : 1° par action de l'allylamine sur le chlorosulfure de carbone :

$$CSCl^2 + Az\left\langle\begin{matrix}H\\H\\C^3H^5\end{matrix}\right. = C\left\langle\begin{matrix}Az\\SC^3H^5\end{matrix}\right. + 2\,HCl.$$

2° Action du sulfure de carbone sur l'allylamine :

$$CS^2 + 2\,AzH^2C^3H^5 = C\left\langle\begin{matrix}AzHC^3H^5\\AzH^2C^3H^5\end{matrix}\right. + H^2S.$$

$$CS\left\langle\begin{matrix}AzHC^3H^5\\AzHC^3H^5\end{matrix}\right. = AzH^2C^3H^5 + C\left\langle\begin{matrix}/\!\!/Az\\S - C^3H^5\end{matrix}\right.$$

Le méthylal chauffé à 200° se combine à la glycérine et donne le méthylal glycinique :

$$H.\,COH + C^3H^5\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\rangle C - C^3H^5\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Description. — Chauffer à 190°C. un kilogramme de glycérine et 5 grammes d'isosulfocyanate d'allyle et faire passer un courant de méthylal jusqu'à refus. On arrête lorsque le produit de la réaction pèse 1400 grammes. Le méthylalisosulfocyanate d'allyle est un stérilisateur et un antiferment.

Perfectionnements dans l'extraction de l'ammoniaque des gaz produits par la distillation riche, par Société Brunck (Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 331077. — 9 avril. — 17 juillet. — 31 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire arriver le gaz dans des acides concentrés libres tels que, par exemple, l'acide sulfurique, à une température de 80 à 85°C.

Procédé de fabrication d'un sulfite de zinc hydraté solide peu soluble dans l'eau, par Société chemische Fabrik Grunau Landshoff et Meyer Actiengesellschaft, rep. par Faber. — (Br. 331095. 10 avril. — 18 juillet. — 31 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un sulfite de zinc hydraté peu soluble mais stable, sans l'aide d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, d'acide acétique en préparant d'abord une solution de sulfite de zinc hydraté aussi concentré que possible, dont on absorbe ensuite l'eau par addition de bisulfite solide très soluble.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de poudre de zinc sont agités dans 150 kilogrammes d'eau, et en continuant l'agitation, on introduit un jet puissant d'acide sulfureux ; la température ne doit pas dépasser 45°C. jusqu'à dissolution du zinc. On ajoute alors au liquide mucilagineux gris jaune graduellement en agitant bien 100 kilogrammes de bisulfite solide finement pulvérisé. On filtre et on obtient le sulfite de zinc hydraté.

Procédé et appareil pour la préparation de l'acide sulfurique avec l'anhydride sulfurique, par Société dite Bayerische Actiengesellschaft für Chemische und Landwirtschaftlischchemische Fabrikate (Allemagne), rep. par Bertin. — (Br. 331289. — 18 avril. — 23 juillet. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide sulfurique anhydre par catalyse en employant comme matière catalysante l'oxyde de fer résidu du grillage des pyrites. Cet oxyde est placé dans un four et soumis à l'action de l'acide sulfureux mélangé d'air et provenant directement du grillage des pyrites. Cet oxyde est chauffé par la chaleur du gaz de telle sorte que la partie inférieure est à une température très élevée et qui va en diminuant de bas en haut de telle sorte qu'il se trouve un moment

où elle se trouve favorable à la réaction. L'oxyde de fer peut descendre dans le four au fur et à mesure que la matière est retirée par l'extrémité inférieure. De telle sorte que les gaz de grillage rencontrent au fur et à mesure qu'ils s'élèvent une substance plus active.

Procédé de préparation des cyanures, par GROSSMANN (Angleterre), rep. par GUDMANN. — (Br. 331331. — 18 avril. — 21 juillet. — 4 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à décomposer le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique étendu puis à décomposer par un alcali en présence de l'air le résidu cyanique (sel d'Everitt, ferrocyanure de fer et de potassium) qui est resté comme sous-produit de la première opération. Dans ces conditions le sel d'Everitt est complètement décomposé et le ferrocyanure de potassium reformé peut être employé de nouveau pour une autre opération.

Préparation de permanganates alcalino-terreux et terreux à l'aide du courant électrique, par RAISON COMMERCIALE CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELECTRON (Allemagne), rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 331376. — 20 avril. — 27 juillet. — 10 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les permanganates des métaux lourds terreux et alcalino-terreux avec production simultanée de lessive alcaline, d'hydrogène et d'oxygène ou de chlore caractérisé en ce que le mélange d'une solution de permanganate ou de manganate alcalin et d'un composé halogéné ou oxygéné de l'un des métaux en question est soumis à l'anode à l'action d'un courant électrique, un diaphragme ou autre dispositif convenable tendant à séparer l'une de l'autre les chambres des électrodes.

Fabrication de l'alumine anhydre, par DOREMUS (Et. U. d'Amérique), rep. par LAVOIX et MOSER. — (Br. 331400. — 21 avril. — 27 juillet. — 10 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer l'argile, le kaolin, la bauxite et autres minerais d'aluminium à l'aide de l'acide fluorhydrique et à exposer ensuite le fluorure d'aluminium obtenu à l'action de la vapeur d'eau surchauffée.

Fabrication de l'oxyde de baryum, par FELD (Allemagne), rep. par BRANDON. — (Br. 331438. — 23 avril. — 28 juillet. — 12 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire la baryte du carbonate de baryum que l'on chauffe avec du charbon le mélange de ces deux substances étant sous forme de morceaux moulus noyés dans du charbon tel que l'anthracite, le coke, le charbon de bois, de préférence un mélange de charbon et de goudron, de poix, de dextrine, ou de goudron seul.

Préparation des oxalates, par KŒPP et Cº (Allemagne), rep. par de MESTRAL. — (Br. 331498. — 25 avril. — 29 juillet. — 15 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les formiates en présence d'un léger excès d'alcali ne dépassant pas 1 $^0/_0$ en tout cas inférieur à 5 $^0/_0$.

Description. — Exemple : Chauffer dans un récipient ouvert en fer, 10 kilogrammes de formiate de soude, 100 grammes de soude caustique. La masse fond. A 290° C. environ commence le dégagement d'hydrogène qui se produit vivement et régulièrement et quand la température a atteint 360°C. la transformation est complète.

Procédé perfectionné pour l'obtention de composés de carbone ayant pour formule générale $C^{10}H^{16}O$, par CARBONHYDRATE CHEMICAL COMPANY (Et. U. d'Amérique), rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 331509. — 25 avril. — 29 juillet. — 7 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer l'acétylène en éthylène en le réduisant au moyen d'un sel réducteur tel qu'un sel double d'ammoniaque et de chrome comme $(AzH^4)^2SO^4$ + $CrSO^4$ plus de l'eau qui absorbe l'acétylène. L'éthylène est envoyé à travers une masse chauffée de p-bromo-isopropylbenzène et immédiatement après sur du sodium chauffé, puis mis en contact avec de la vapeur d'eau surchauffée. Les auteurs admettent la formation dans ces conditions d'isoprène (?).

Emploi d'une nouvelle substance comme succédané du camphre dans la fabrication du celluloïd, par SOCIÉTÉ ANONYME L'OYONNAXIERME, rep. par FAUGÉ. — (Br. 331819. — 8 mai. — 7 août. — 30 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le mélange de nitrocellulose et de camphre d'albumine formalée dont les proportions sont variables et diminuent d'autant celle du camphre.

Fabrication d'un sulfate d'alumine, par SPENCE (Angleterre), rep. par DANZER. — (Br. 331836. — 16 avril. — 7 août. — 3 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le minerai d'alumine (bauxite, etc.), en quantité en excès sur celle théoriquement nécessaire pour former le sulfate neutre à l'action de l'acide sulfurique chauffé sous pression (Br. Américain Lennig 191160 A. D. 1876), la solution étant additionnée d'un lait de chaux à 1,35-1,40 de densité. On obtient ainsi un sulfate d'alumine basique. Il faut séparer rapidement le sulfate de chaux formé pour éviter une réaction inverse, précipitation d'alumine insoluble. On concentre à 1,45 de densité à + 70° C., puis, on laisse refroidir. L'agitation favorise la cristallisation. Le sulfate neutre d'alumine précipitant le sulfate basique, on peut facilement purifier et dessécher.

Nouveaux produits obtenus au moyen de sulfates alcalins et leur procédé de préparation, par TUVICK (Angleterre), rep. par BERT. — (Br. 331849. — 28 avril. — 7 août. — 3 octobre 1903.) — (Brevet déposé aux Etats-Unis le 7 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un sel contenant un équivalent d'un métal alcalin pour 2 équivalents d'acide sulfurique et 3 molécules d'eau en additionnant l'acide sulfurique d'un ou

de plusieurs sels alcalins anhydres contenant moins d'équivalents de métal ou de métaux qu'il n'y a d'équivalents de soufre dans le mélange, etc., on chauffe le mélange à une température ne dépassant pas 250°C. et on soumet la masse pendant son refroidissement à un courant d'air chaud.

$$2\ NaCl + 4\ H^2SO^4 = Na^2O\ (SO^3)^4 + 3\ H^2O + 2\ HCl.$$

Fabrication de l'acide sulfurique à l'aide de sulfates alcalins, par BASSET, rep. par DONY. — (Br. 321897. — 9 mai. — 10 août. — 6 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le sulfate de chaux, par exemple à la série des réactions suivantes :

(1) $CaSO^4 + 2\ C = CaS + (2\ CaO + 2\ CO^2)$. (2) $CaS + H^2O + CO^2 = CaCO^3 + H^2S$.

(3) $H^2S + O^3 = H^2O + SO^2$ (4) $SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2$.

Préparation économique des alcalis et de leurs carbonates à l'aide des sulfates alcalins, par BASSET. — (Br. 331898. — 9 mai. — 10 août. — 6 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les sulfates alcalins avec un mélange de carbonate de baryum, de carbonate de chaux, de charbon de bois ou de coke et de sesquioxyde de fer, mélanger et mouler en briquettes, puis à faire passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur alcaline provenant de la lixiviation de la masse.

Description.— Exemple : 1250 parties de carbonate de baryum et 625 parties de carbonate de calcium et 450 parties de charbon de bois ou 489 de coke et 1,500 kil. de sesquioxyde de fer sont mélangés à un sulfate alcalin et transformés en briquettes et chauffés, puis le résidu est lixivié et les liqueurs filtrées sont traitées par l'acide carbonique.

Procédé de préparation du percarbonate de sodium solide, par BAUER, rep. par STUTZ. — (Br. 331937. — 12 mai. — 11 août. — 8 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir directement le percarbonate de sodium en faisant réagir directement l'acide carbonique anhydre à l'état liquide ou solide sur du peroxyde de sodium.

$$Na^2O^2\ 8\ H^2O + CO^2 = CO^4Na^2 + 8\ H^2O.$$

Procédé pour la fabrication de couleurs, par ARMBRUSTER et MORTON, rep. par BRANDON. — (Br. 332095. — 15 mai. — 17 août. — 15 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger une solution de sel de zinc (sulfate 80,500 kil.) avec l'hydrate d'un métal alcalin ($NaOH = 40$ kilogrammes), puis à ajouter le carbonate du même métal alcalin ($Na^2CO^3 = 53$ kilogrammes) et un sel soluble de baryum ($BaS = 169$ kilogrammes) et à récupérer les précipités.

Procédé de fabrication de couleurs, par ARMBRUSTER et MORTON, rep. par BRANDON. — (Br. 332096. — 15 mai. — 17 août. — 18 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter une solution d'un sel de zinc par une solution d'un carbonate alcalin et d'un sel de baryum avec ou sans adjonction subséquente de sulfate de zinc pour former du sulfure de zinc.

Description. — On mélange des solutions de 402,5 kil. de sulfate de zinc, de 530 kilogrammes de carbonate de sodium et de 845 kilogrammes de sulfure de baryum.

Fabrication de l'oxygène, par COMPAGNIE FRANÇAISE DE L'ACÉTYLÈNE DISSOUS, rep. par JOSSE. — (Br. 332098. — 15 mai. — 17 août — 15 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation instantanée de l'oxygène sous toute pression désirée, et, consistant à opérer la décomposition dans un récipient convenable du chlorate de potassium en présence d'une petite quantité d'un combustible quelconque dont la combustion produira la chaleur nécessaire à la décomposition du chlorate, l'oxygène contiendra un peu d'acide carbonique dont on se débarrassera par les procédés connus.

Procédé de fabrication d'acide cyanhydrique et de cyanures métalliques, par WOLTERECK (Angleterre), rep. par BERT. — (Br. 332305. — 23 mai. — 21 août. — 26 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé catalytique de préparation de l'acide cyanhydrique consistant à faire passer un mélange d'ammoniac gazeux d'un gaz carboné et d'hydrogène sur de la ponce platinée chauffée fortement. Le gaz d'eau est très propre à cette fabrication, il faut un volume de gaz ammoniac pour deux de gaz d'eau. On chauffe au rouge vif.

Préparation d'huiles d'acétones, par KARASIFF (Allemagne), rep. par DANZER. — (Br. 332310. — 23 mai. — 21 août. — 26 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à la distillation sèche les sels de calcium provenant de la fermentation acide en présence de carbonate de calcium des substances amylacées.

Perfectionnements dans la fabrication du carbure de calcium, par BADOIL et SERON. — (Br. 332416. — 2 juin. — 24 août. — 28 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de remplacer les procédés un peu primitifs de préparation du carbure de calcium qui laissent au hasard le calorique faire la réaction et la combinaison par un procédé plus rationnel, consistant à faire un mélange de chaux et de charbon unis par un liant, à mouler le produit à chauffer à haute température 1000°C. environ et à le verser encore rouge dans le four électrique. De cette façon, on obtiendra un rendement dépassant 70 % et réduisant les frais d'électricité de moitié.

Procédé de fabrication de l'oxyde ferrique et du zinc ou de ses composés à l'aide de l'acide épuisé, par Howard et Hadley, rep. par de Mestral. — (Br. 332443. — 28 mai. — 24 août. 28 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'extraction du fer des eaux de galvanisation, consistant à oxyder le chlorure de fer pour le transformer en sel ferrique, traiter ensuite par le zinc ou l'oxyde de zinc impur. Le fer se précipite sous forme de sesquioxyde. Essentiellement, on ne peut employer le chlore comme agent d'oxydation. Le zinc reste en solution, on l'extrait par les procédés connus, le fer et le plomb, s'il y en a, ayant été précipités ensemble.

Fabrication de soude ou autres alcalis caustiques par électrolyse des sulfates ou bisulfates correspondants, par Société des produits chimiques de Marseille-Lestaque, rep. par Lombart Bonneville. — (Br. 332510. — 18 mai. — 26 août. — 30 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par un courant électrique un mélange de sulfates alcalins et de chaux en employant des électrodes verticales ou horizontales, l'anode étant complètement enveloppée de chaux, et la cathode formée d'une barre de fer roulée en spirale baignant seulement dans la solution de sulfate.

Procédé de préparation synthétique de l'ammoniaque, par Waltereck, rep. par de Mestral.— (30 avril. — 28 août. — 31 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un mélange d'air et de vapeur d'eau chauffée entre 300-400° C. sur du fer offrant une grande surface de contact. Il se forme de l'ammoniaque.

Perfectionnements dans la fabrication des hypochlorites, par Couroy, Shores et Société The United Alkali Company L[d] (Angleterre), rep. par Josse. — (Br. 332205. — 2 juin. — 1[er] septembre. — 5 novembre 1903. — Brevet déposé en Angleterre le 28 août 1898.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer l'hypochlorite de soude solide et cristallisé par dessication dans le vide partiel en présence ou non d'acide sulfurique ou par l'emploi d'un courant d'air un autre gaz sec et chaud combiné ou non avec l'emploi du vide partiel.

Emploi des rayons X et des rayons cathodiques dans les réactions chimiques par les décharges électriques, par de Montlaur, rep. par de Mestral. — (Br. 332744. — 3 juin. — 2 septembre. — 5 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Emploi préliminaire ou concomitant ou les deux à la fois à l'action de la décharge électrique des radiations lumineuses des rayons X et de rayons cathodiques pour la fabrication, par décharges électriques, de tous genres et sous toutes formes de l'ozone, de combinaisons de l'azote avec l'air et l'oxygène secs et humides ou avec l'hydrogène, ou la réunion des deux précédentes pour former de l'azotite d'ammonium, l'union de l'azote avec l'acétylène pour former de l'acide cyanhydrique.

Fabrication d'émeri artificiel, par Garon, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 332770. — 4 juin. — 2 septembre. — 6 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre ensemble un mélange de bauxite, de charbon et d'un fondant tel que le carbonate de sodium, la potasse ou la soude caustique.

Description. — Exemple : 769 kilogrammes de bauxite, 769 kilogrammes de coke, 96 kilogrammes fondant sont fondus dans un four à grille ordinaire ou autres.

Procédé et appareil pour la préparation de l'azote, par Gesellschaft für Linde's Eismachinen Actiengesellschaft (Allemagne), rep. par Josse. — (Br. 332811. — 5 juin. — 3 septembre. — 9 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le gaz riche en azote provenant d'une colonne rectifiante de l'air liquide de la base au sommet d'un prolongement de la colonne où ruisselle de bas en haut de l'azote liquide.

Procédé de préparation de l'oxyde de bismuth colloïdal, par Kalle et Cie (Allemagne), rep. par Dony. — (Br. 332980. — 11 juin. — 9 septembre. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'oxyde de bismuth colloïdal se dissolvant déjà très nettement dans l'eau froide, le bismuth y étant à l'état dissimulé, consistant à traiter une solution de nitrate de bismuth par des solutions d'acide protalbinique, lysalbinique ou d'albumose sodie. Les précipités obtenus étant rendus alcalins à l'aide de la lessive de soude étendue, on dialyse et concentre le résidu dans le vide (Br. all. 129031 et 133587.

Description. — Exemple : 140 centimètres cubes d'une solution de nitrate de bismuth, par exemple, étendue d'eau sont ajoutés à une solution de 160 grammes de lysalbinate de sodium dans 2 000 centimètres cubes d'eau. Le précipité est dissous dans une petite quantité de lessive de soude pure à 20 %. On dialyse et l'on obtient un produit contenant 11 %, de bismuth. Poudre clair allant du jaune au jaune brun, se dissolvant très facilement dans l'eau même à froid en lui communiquant une coloration jaune. En employant une quantité double de nitrate on obtient un produit contenant 20 à 22 % d'oxyde de bismuth.

Procédé et appareil d'extraction du soufre par travail contenu, par Lublin, rep. par Augier. — (Br. 333094. — 12 juin. — 11 septembre. — 14 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un appareil à travail continu pour distillation des terres sulfurifères avec introduction de l'air en quantité atomique nécessaire pour détruire les sous-produits sulfurés pouvant former des mélanges gazeux tonnants et afin de recueillir le soufre ; 2° Condensation de la vapeur de soufre par le froid produit par la détente de gaz neutres. Compression et emploi de pulvérisations d'eau froide ; 3° Emploi du même appareil pour la préparation du sulfure de carbone.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb, par Delplace (Belgique). — (Br. 333285, — 23 juin. — 17 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'augmenter la vitesse de la masse gazeuse en régularisant le mouvement, de la refroidir, d'activer les réactions et d'amener une sensible différence de tension de vapeur entre les gaz de la paroi et ceux de la masse centrale des gaz et arriver ainsi à augmenter la production par mètre cube de chambre et consistant à établir, parallèlement aux parois des chambres, des tuyaux prenant les gaz en haut de la chambre et les rejetant dans les bas de celle-ci, ce qui revient à augmenter la surface de refroidissement des parois. Ces tuyaux sont disposés en grand nombre de part et d'autre de la chambre. On peut leur donner une certaine inclinaison dans le sens de celle des hélices décrites par les gaz, par exemple.

Procédé pour produire des combinaisons albumineuses solubles dans l'eau, par Bauer et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 333334. — 24 juin. — 18 septembre. — 21 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre les albuminoïdes dans des solutions d'acides glycéro phosphoriques ou d'acides phosphoriques substitués des hexites.

Description. — Exemple : Mettre en suspension aqueuse, ou alcoolique et mélanger bien 95 parties de caséine, 10 parties de solution à 500 parties de distéaroglycérophosphate disodique (*Hindeshages Journ. für prakt Chemie* (2), p. 28-40 et suivantes) après quoi on amène le mélange à siccite à la plus basse température possible de préférence dans le vide.

Procédé de transformation des phosphates en phosphate bicalcique, sulfate de chaux hydraté et acide carbonique, par Dr Wilde (Belgique), rep par Armengaud jeune.— (Br. 333344. — 24 juin. — 18 septembre. — 21 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre le phosphate naturel calciné dans l'acide chlorhydrique à 1,045-1,060 de densité, puis à précipiter la solution par le carbonate de chaux, filtrer, précipiter la liqueur de chaux par l'acide sulfurique et se servir du liquide dont on a séparé le sulfate de chaux pour une nouvelle des solutions de phosphate calciné.

Procédé pour rendre assimilables les craies phosphatées ou les matières phosphatées par traitement à la soude, par Martinet et Torchon, rep. par Maulvault. — (Br. 333347. — 25 juin. — 18 septembre. — 21 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger deux équivalents de soude pour un d'acide contenu dans le phosphate, puis après contact de quelques jours fondre au rouge et reprendre par l'eau. Il reste du phosphate bicalcique soluble, puis la liqueur est traitée à son tour par de la chaux pour obtenir du phosphate bicalcique soluble dans le citrate. On peut employer la dolomie pour obtenir du phosphate de chaux et de magnésie.

Procédé de réduction de composés aromatiques nitrosés ou nitrés déterminant la production d'oxyde ferreux, par Vidal, rep. par Fayollet. — (Br. 333365. — 25 juin. — 18 septembre. — 23 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les composés nitrés ou nitrosés par la tournure de fonte ordinaire employée en quantité considérable, en agitant le plus largement possible.

Description. — Exemple : Eau 2 000 litres, fer 600 kilogrammes, nitrobenzène 100 kilogrammes, maintenir avec vive agitation, chauffer modérément à 60° C. jusqu'à ce que la réduction ait eu lieu. La durée de l'opération est d'environ deux jours.

Procédé de traitement du graphite par l'eau et le pétrole, par Glogner (Allemagne). — (Br. 333553. — 3 juillet. — 24 septembre. — 28 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à débarrasser d'abord au moyen de l'eau froide, le graphite des impuretés lourdes (fer, quartz), puis à faire un second lavage dans lequel le graphite est malaxé avec de l'eau froide en une pâte claire, de telle sorte que les impuretés terreuses s'imprègnent d'eau, ensuite cette pâte est traitée par le pétrole et fortement agitée, enfin le récipient étant maintenu immobile on achève la purification par injection d'eau contre la surface.

Appareil pour la fabrication industrielle de l'oxygène, par Artigue. — (Br. 333603. — 6 juillet. — 25 septembre. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un gazogène en tole de fer fourni d'un malaxeur contenant du chlorure de chaux seul ou un mélange de ce sel et de sulfate de cuivre communiquant avec un récipient renfermant une solution de sulfate de cuivre et de fer ou de fer seul, en combinaison avec un gazomètre dans lequel l'oxygène est recueilli.

Lessive à l'extrait concentré de cendres végétales, par Ranouille. — (Br. 333636. — 26 mai 26 septembre. — 30 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant a obtenir une lessive en mélangeant ensemble 16 % de sulfate de potassium, 2 % de chlorure de potassium, 76 % de carbonate de potassium et 6 % de carbonate de soude. On met sous forme de tablettes.

Acide biphénolmonocarbonique ou acide paraoxyphénylsalicylique, ses sels, ses dérivés et son procédé de fabrication, par Faure, rep. par Blétry. — (Br. 333720. — 10 juillet. — 29 septembre. — 2 décembre 1903.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à faire réagir le tétrachlorure de carbone sur le paradiphénol en présence des alcalis.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CCl^4 + 4\,KOH = 4\,KCl + C^6H^4\begin{cases}OH\\C^6H^4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases}\end{cases} + 2\,H^2O.$$

Description. — *Exemple :* 75 parties de p-diphénol, 80 centimètres cubes de lessive de soude, 500 centimètres cubes d'eau ; on dissout et l'on ajoute 60 parties de tétrachlorure de carbone et on maintient l'ébullition pendant 150 heures. On isole l'acide par les procédés connus. Cet acide fond à 225°. Cristaux blancs solubles dans l'alcool chaud, le chloroforme et l'éther.

Fabrication de carbonate de baryte, de la baryte et du bioxyde de baryum, par Hélouis, Mauclaire, Meyer, rep. par Chassevent. — (Br. 333724. — 10 juillet. — 29 septembre. — 2 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire le sulfate de baryum par le charbon, décomposer le sulfure par l'acide carbonique qui donne du carbonate et de l'hydrogène sulfuré qui peut être utilisé à la préparation du soufre ou de l'acide sulfureux On peut décomposer le sulfure de baryum par un oxyde métallique et on obtient une solution de baryte que l'on transforme en bioxyde. On emploie le carbonate pour faire du bioxyde, en le chauffant au rouge sombre avec 8 $^0/_0$ de charbon et la baryte caustique obtenue est transformée en bioxyde pour les procédés ordinaires.

Procédé de fabrication des carbures des métaux alcalins et alcalino-terreux par l'alumino-thermie, par Hélouis, Mauclaire et Meyer, rep. par Chassevent. — (Br. 333725. — 10 juillet. — 29 septembre. — 2 décembre 1903.)

Procédé ayant pour objet l'emploi de la haute chaleur dégagée par l'alumino-thermie pour obtenir les carbures.

Procédé et dispositif pour l'obtention continue d'ammoniaque des eaux perdues des villes, par Schilling et Kremer (Allemagne), rep. par Blétry. — (Br. 333819. — 13 juillet. — 20 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à entraîner les gaz obtenus par évaporation du liquide au moyen d'un courant d'air qu'on insuffle dans le liquide à traiter.

Procédé de fabrication du blanc de plomb, par Montgomery (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thierry. — (Br. 333851. — 16 juillet. — 30 octobre. — 5 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication du blanc de plomb avec du plomb fondu envoyé sous forme de pluie par un jet de vapeur ou d'air dans une chambre où il rencontre une pluie d'eau et où il est partiellement oxydé. Après un passage dans un malaxeur, il arrive dans une chambre d'oxydation et de là dans un second malaxeur, après quoi l'oxyde superficiel est enlevé dans un broyeur et la masse est de nouveau envoyée dans un malaxeur et ensuite dans une chambre de carbonatation finale.

Peinture spéciale pour ciment, dénommée « cimentol », par Brosseaud, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 334005. — 20 juillet. — 8 octobre. — 9 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un enduit à base d'oxyde de zinc pour revêtir le ciment.

Description. — On détrempe 2 kilogrammes de blanc de zinc broyé à l'huile dans 0,300 kil. de pétrole raffiné. Quand le mélange est bien fluide et homogène on verse dessus 0,250 kil. d'huile de lin ou d'œillette et 0,100 kil. d'eau de chaux ; on mélange et on ajoute 0,800 kil. d'huile grasse ou manganésée, 0,070 de siccatif liquide ou en poudre et on mélange. On peut ajouter à ce produit des matières colorantes.

Procédé de fabrication d'amidon soluble, par Raison commerciale Watherspoon (Angleterre), rep. par Assi. — (Br. 334154. — 27 juillet. — 15 octobre. — 14 décembre 1903)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre l'amidon soluble au moyen de certains acides organiques monocarboniques en l'absence de l'eau bien que la présence de cette dernière ne soit pas nuisible.

Description. — Faire sécher à 80-100° C. de l'amidon en poudre fine, introduire dans un récipient, un convertisseur rotatif à enveloppe de vapeur, par exemple, et ajouter de l'acide acétique glacial dans la proportion de 1/2 à 1/3 environ et en poids, de l'amidon. On peut réduire ces quantités à 10 ou 20 $^0/_0$, si l'on envoie l'acide au moyen d'un pulvérisateur sur l'amidon contenu dans un mélangeur cylindrique que l'on introduit ensuite dans le convertisseur. On ferme, fait tourner lentement, après quoi on envoie de la vapeur d'eau dans l'enveloppe pour chauffer pendant 1 heure ou 2 durant lesquelles on continue l'agitation de la masse. On élimine l'acide acétique en mettant le convertisseur en relation avec un condenseur pendant la réaction, ou quand elle a été achevée, puis, on retire l'amidon, on le lave à l'eau froide. On peut employer l'acide sulfurique à 60-70 $^0/_0$ ou l'acide lactique.

Nouveau procédé pour la fabrication de l'air liquide, par Loumet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 334205. — 11 juillet. — 14 octobre. — 15 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la combinaison de production de froid par transformation d'énergie calorifique interne d'un fluide gazeux en énergie cinétique alliée avec la détente avec ou sans travail extérieur pour faire passer à de plus basses températures un froid déjà produit à des températures moins basses.

Nouveau système pour l'obtention de lessives caustiques concentrées, soude caustique, chlore et ses dérivés par l'électrolyse du chlorure de sodium, par Escriva de Romani (Espagne), rep. par Burgin. — (Br. 334332. — 25 juin. — 20 octobre. — 18 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer en deux cuves distinctes l'électrolyse et l'hydratation, de sorte que l'amalgame formé dans la première cuve passe immédiatement automatiquement dans la seconde sans permettre le passage de l'électrolyte. Celui-ci s'obtient au moyen d'une valve automatique et par une autre semblable a lieu l'écoulement du mercure désamalgamé dans la seconde cuve pour re-

tourner dans la circulation générale. Les matières des valves ont une densité comprise entre celle des liquides et de l'amalgame.

Procédé pour séparer les phénols contenus dans le goudron minéral de ses éléments constitutifs au moyen de la chaux, par Société Chemische Fabrik Ladenburg G. M. B. H. (Allemagne), rep. par Thirion. — (Br. 334525. — 8 août. — 26 octobre. — 23 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les phénols en sels calcaires neutres soit par l'action du phénol, soit par l'action du phénolate de chaux sur la chaux à des températures inférieures à 70° C., à débarrasser les lessives obtenues des sels neutres et dissous (une température de 60° C. ne décomposant pas les sels neutres) et à décomposer la liqueur ainsi obtenue par une nouvelle distillation à 100° à une pression normale par un acide minéral.

Description. — Exemple : A 200 ou 210 kilogrammes environ d'huile de goudron ou d'acide carbolique brut contenant du phénol, on ajoute 56 kilogrammes d'un lait de chaux à 10 °/₀ de chaux. On mélange, filtre, et après quoi l'on fait bouillir dans le vide à une température inférieure à 60-65° C. jusqu'à ce que les huiles de goudron aient distillé. On retire alors la lessive pure et on décompose ainsi qu'il a été dit dans l'exposé ci-dessus.

Procédé d'électrolyse de l'eau, par Mason, Mac Carthy et Beebe (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Josse. — (Br. 334543. — 10 août. — 27 octobre. — 23 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à l'eau un corps augmentant son pouvoir électrolytique tels que le citrate de potassium, le peroxyde de sodium et de l'acide sulfurique.

Description. — Exemple : Dans 2 000 litres d'eau on dissout 1 kilogramme de citrate de potassium et 60 grammes environ de peroxyde de sodium, puis on ajoute de l'acide sulfurique à 66° Bé en quantité suffisante pour une solution à 1/500e et l'on fait passer le courant.

Lessive devant servir aux industries cotonnières et au blanchissage du linge, par Ogier, à Marseille. — (Br. 324563. — 17 juillet. — 28 octobre. — 24 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Lessive composée de soude caustique, 0,227 ; hypochlorite de soude exempt de chaux, 0,900 ; nitrobenzène, 0,002 ; teinture de condurongo, 0,001 ; eau, 0,370.

Purification du xanthate de cellulose en vue de la préparation de la viscose, par Société française de la viscose, rep. par Leisse. — (Br. 334636. — 14 août. — 29 octobre. — 28 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de murissement de la viscose consistant à maintenir la viscose à 45-50° C., pour coaguler la masse, ce qui a lieu au bout de quelques heures. La masse agglutinée est divisée, puis lavée avec une solution saline telle que le chlorure de sodium, le sulfate d'alumine, l'alun, le bicarbonate de soude, etc., qui dissout les sous-produits, sans dissoudre la viscose, puis on dissout le produit dans la lessive de soude pour reconstituer une viscose contenant une proportion minima de corps sulfurés.

Procédé de transformation des chromates en bichromates avec production d'alcali, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron (Allemagne), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 334685. — 18 août. — 30 octobre. — 29 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer les chromates neutres en plaçant une solution de ses sels dans deux chambres séparées par un diaphragme dans une cuve électrolytique et qu'on électrolyse à l'aide d'une anode inattaquable telle que plomb ou platine et d'une cathode par laquelle le chromate n'est pas réduit. On maintient l'électrolyse à 80-90° C.

Dans la chambre anodique l'on a :

$$K^2CrO^4 + CrO^4 = K^2Cr^2O^7 + O.$$

Dans la chambre cathodique

$$K^2 + 2\,H^2O = 2\,KHO + H^2$$

Procédé de désagrégation des minerais de fer chromé en vue de la préparation du chromate de potassium, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron (Allemagne), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 334712. — 19 août. — 21 octobre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à désagréger le fer chromé par la potasse caustique à une température variant de 300 à 500° C. avec admission d'air en grande quantité.

Description. — Exemple : Le minerai finement pulvérisé et la potasse à l'état de lessive à 50° B. sont chauffés et fortement agités dans un four convenable dans la proportion en poids de 100 à 250°. On lessive la masse, on traite par un lait de chaux pour précipiter les silicates et aluminates, on filtre, concentre, lessive le chromate cristallin et la potasse reste en solution.

Procédé de préparation de bases des séries grasse et aromatique au moyen de la réduction électrolytique, par Kindsen (Allemagne), rep. par Muzet. — (Br. 334726. — 2 juillet. — 3 novembre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des amines grasses ou aromatiques par la réduction électrolytique des produits de condensation d'aldéhydes grasses ou aromatiques avec l'ammoniaque ou les ammoniaques substituées.

Description. — Exemple : Méthylamine. Dissoudre 20 grammes d'hexaméthylèneamine dans 120 centimètres cubes d'acide sulfurique à 41° B. et 30 centimètres cubes d'acide acétique, en refroidissant de manière à avoir une température de 14 à 16°. On fait couler cette solution dans la cathode d'une cellule

électrolytique refroidie avec de la glace. La cathode est un cylindre de plomb oxydé superficiellement, elle se trouve dans l'espace externe de la cellule. L'anode est également un cylindre de plomb placé dans le vase poreux dans de l'acide sulfurique à 41° B. On électrolyse avec 6 ampères environ (concentration de courant de 30 ampères environ par litre de liquide cathodique); durée de l'électrolyse un peu plus de 8 heures. On sursature le liquide cathodique avec de la lessive de soude, on distille et recueille dans l'acide chlorhydrique.

Composition destinée à remplacer le blanc de zinc et la céruse dans la préparation des peintures, par Gendre, rep. par Nauhardt. — (Br. 334917. — 29 août. — 7 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un mélange de farine fossile, baryte et amiante que l'on broie finement, cuit et additionne d'huile ou de résine et de siccatif.

Procédé de fabrication de lithopone résistant aux intempéries et à la lumière, par Chemische Fabrik Marienhütte (Allemagne), rep. par Stutz. — (Br. 334944. — 31 août. — 9 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication de lithopone ne noircissant pas à la lumière en ne faisant agir que des corps exempts de chlore. La purification préalable ayant lieu au moyen de permanganate de soude.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acide cyanhydrique et des cyanures, par Paul (Angleterre), rep. par Thirion. — (Br. 334947. — 31 août. — 9 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer le ferrocyanure de calcium ou le ferrocyanure potassium par l'acide sulfurique à 10 ou 30 %.

Procédé pour l'épuration de l'anthracène brut, par Scholvien (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (335013. — 3 septembre. — 10 novembre 1903. — 8 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'anthracène brut sans aucune addition d'huile jusqu'à fusion totale, soit 100° C., puis à refroidir à 50° C. et séparer la masse cristalline des produits liquides.

Procédé pour la fabrication de substances décolorées contenant de l'albumine, par Aktiengesellschaft für Chemische Industrie (Autriche), rep. par Rigot et Prevost. — (Br. 335359. — 11 septembre. — 26 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décolorer les produits albumineux par le chlore (?), l'acide chlorique, hypochlorites, permanganate, etc.

Description. — Exemple : 100 parties de sang sont débarrassées du sérum, puis additionnées d'un mélange de 30 parties de chlorure de chaux, 150 parties d'eau. Après repos de 24 heures la décoloration a lieu, on peut l'accélérer par addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique, 4 parties environ pour 100 parties de sang. Le produit finalement est traité par l'acide sulfureux. On ajoute alors suffisamment de lait de chaux ou autre alcali jusqu'à réaction faiblement alcaline au tournesol. On presse le précipité, on lave et on sèche à basse température.

Procédé de fabrication de la soude caustique, par Dolbear (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thirion. — (Br. 335071. — 7 septembre. — 12 novembre 1903. — 11 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de retirer la soude des terres alcalines, consistant à traiter ces terres en dissolution par de la chaux, puis à concentrer la liqueur, séparer le chlorure de sodium qui s'y trouve et employer la soude caustique en solution ou à l'état solide.

Appareil pour la production d'air ou d'oxygène fortement ozoné, par Dechaux, rep. par Thirion. — (Br. 335092. — 8 septembre. — 13 novembre 1903. — 11 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Appareil ozoniseur constitué par un groupement d'éléments ou tubes ozoniseurs assemblés de façon à former une grande surface d'effluve dans un espace très restreint, et combinés de manière à opérer économiquement à basse température.

Procédé nouveau pour la fabrication d'anhydride azoteux et de sels d'acide azoteux, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 335229. — 27 août. — 20 novembre 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'air ou d'oxygène et d'ammoniaque sur des oxydes des métaux lourds tels que l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre à haute température.

Description. — Exemple : On fait passer du gaz ammoniac avec un grand excès d'air (2 à 3 % de gaz ammoniaque dans un récipient contenant de l'oxyde de fer chauffé à 700° C. On obtient de l'oxyde azoteux que l'on fait réagir sur des oxydes pour obtenir des sels azoteux.

Procédé de fabrication de dissolutions d'antiseptiques jusqu'ici réputés insolubles ou peu solubles. par Chemische Werke Hansa G. M. B. H. (Allemagne), rep. par Picard. — (Br. 335306. — 15 septembre. — 24 novembre 1903. — 19 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire dissoudre dans une dissolution neutre de savon, l'antiseptique qu'on veut rendre soluble et à le traiter ensuite par la formaldéhyde.

Description. — Exemple : On dissout du thymol dans une solution alcaline neutre de savon, puis on y introduit, tout en refroidissant énergiquement, de la formaldéhyde jusqu'à ce que la solution ait le poids spécifique correspondant au degré de concentration voulu.

Procédé de solubilisation des hydrates de carbone, par Boidin, rep. par Blétry. — (Br. 335366. — 18 septembre. — 26 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à éliminer les phosphates qui retardent la solubilisation soit par dissolution au moyen d'un acide, soit par précipitation à l'état insoluble.

Procédé de production électrolytique d'oxyde d'azote, par Siemens et Halske Aktiengesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 335453. — 21 septembre. — 1er décembre 1903. — 27 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à conduire un mélange d'air et d'azote dans un système tubulaire fermé alternativement à travers un arc électrique et à travers un appareil servant à la séparation des oxydes d'azote formés d'où il est ramené à l'arc. Le mélange du gaz est maintenu à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

Extracteur d'oxygène, par Benier, rep. par Frey. — (Br. 335473. — 22 septembre. — 1er décembre 1903. — 27 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Extracteur d'oxygène constitué par un tambour rotatif à jante aimantée avec un collecteur d'oxygène en un point quelconque de sa périphérie.

Procédé de production et de séparation simultanée de l'acide muriatique et de l'acide sulfurique, par Société dite « Consortium für Electrochemische Industrie Gesellschaft mit beschränker Haftung (Allemagne), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 335496. — 24 août. — 3 décembre 1903. — 27 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que dans la préparation des acides sulfurique et muriatique formés par l'action réciproque du chlore et de l'acide sulfureux en présence de l'eau, on élimine par la réaction même, en ajoutant constamment du chlore et de l'acide sulfureux et des quantités limitées de liquide, l'acide muriatique à l'état gazeux.

Hydrochlorure de pinène épuré et procédé pour le produire, par Chemische Fabrik Uerdingen Lienau et C°, rep. par Thirion. — (Br. 328009. — 27 juin. — 28 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la séparation des sous-produits qui souillent le chlorhydrate de pinène et causent son instabilité, et consistant à saponifier à une température de 100° C. sans la dépasser le chlorhydrate, soit avec de l'eau, soit avec des alcalis ou des alcalis dilués.

Procédé et appareil pour la distillation des huiles minérales et autres matières, par Kornfeld, rep. par Caquet. — (Br. 328051. — 6 août. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'huile minérale est admise sous pression, réglée à volonté, d'une manière continue et par petite quantité, dans une chaudière où elle est soumise immédiatement à une haute température pour fournir aussitôt une masse globale de toutes les vapeurs produites sous pression. Les vapeurs sortent de la chaudière en un jet continu par un orifice réglable et entrent dans le condenseur dans lequel se produisent tout à la fois la détente et la condensation fractionnée des vapeurs.

Procédé pour obtenir des dérivés chlorés, bromés, etc., des corps organiques liquides, par Markwald, rep. par Casalonga. — (Br. 328053. — 8 août. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans la masse pendant le processus de la chloruration ou de la bromuration de nouvelles quantités de matière première, à enlever avec la matière première non attaquée le produit chloré formé en petites quantités, de façon à soustraire ce dernier à l'action ultérieure de l'halogène. On arrive ainsi à maintenir constamment en présence du chlore ou du brome un excès invariable et considérable de la substance à chlorurer ou à bromurer.

Procédé pour retarder ou empêcher la déflagration de la cellulose nitrée et l'inflammation de ses composés, par Noguès et Proveux. — (Br. 328054. — 9 août. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la cellulose par un sel d'alumine, le produit obtenu est dénommé « apyroïd ».

Procédé pour oxyder des substances organiques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328069. — 25 août. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les substances organiques au moyen des oxydes de cérium, de préférence le bioxyde appelé aussi oxyde de cérite (mélange d'oxydes des terres rares). Ce produit en poudre fine et brune contient 60 à 70 % de bioxyde de cérium.

Description. — Exemple : Introduire dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 1 litre d'acide sulfurique à 60 % et 30 grammes de toluène, on chauffe à 60° et on introduit à cette température 200 grammes de bioxyde de manganèse et on pousse la température à 90° C. La réaction est terminée quand tout l'oxyde est transformé en sulfate blanc. On sépare le toluène du benzylol par distillation fractionnée. Il se forme en même temps du tolylphénylméthane et de l'anthraquinone.

Production d'anhydrides et de chlorures d'acide carboxylés, par Société badische anilin und soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 328120. — 27 octobre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les acides carboxylés par les sels de chlorhydrine sulfurique :

$$2\,RCOOMe + ClSO^3Me = (RCO^2)^2 + Me^2SO^4 + MeCl.$$

Pour les chlorures il suffit de mettre un excès de chlorhydrine.

Description. — Exemple : On mélange intimement 150 kilogrammes de chlorhydrosulfate de sodium avec 170 kilogrammes d'acétate de sodium anhydre, puis on chauffe. La réaction se produit à 70° C. environ avec un fort dégagement de chaleur. Une partie de l'anhydride distille. On termine en chauffant à 200-250°C.

Pour obtenir le chlorure d'acétyle on chauffe 180 K. de chlorhydrine sulfate de sodium et 80 kilogrammes d'acétate sodique anhydre.

Procédé de préparation d'un produit de condensation obtenu au moyen du goudron végétal et de formaldéhyde, par LINGNER (Allemagne), rep. par FAYOLLET. — (Br. 328971. — 31 janvier. — 16 mai. — 27 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser ensemble le formaldéhyde et le goudron végétal en présence d'un agent de condensation, tel que l'acide chlorhydrique.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé de teinture à l'aide de colorants soufrés, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 329432. — 16 février. — 29 mai. — 30 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exécuter la teinture en présence de bisulfures ou de polysulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de bisulfure de sodium sont ajoutés à un bain renfermant 180 litres d'eau, 15 kilogrammes d'indigo katigène R extra, 10 kilogrammes de sulfure de sodium, 25 kilogrammes de sulfate de soude cristallisé. Ou entre 100 kilogrammes de filés de coton, on travaille à la manière habituelle pendant 1 heure et on exprime, lave à fond.

Procédé pour rendre ininflammables les tissus ou autres matières, par MANUFACTURE D'IMPRESSIONS DE MALAUNAY (France), rep. par BLÉTRY. — (Br. 328368. — 8 janvier. — 27 avril. — 10 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les tissus ou autres de titane.

Description. — Imprégner préalablement les matières d'une solution de titanate de soude de 5 à 11°B., sécher et saturer d'une solution de sel de titane contenant 62 parties d'oxyde de titane par litre, sécher et fixer le titane par immersion dans un bain de silicate de soude à 14°B. ou de tungstate de soude et de chlorure d'ammonium, enfin sécher.

Procédé de dégommage des fibres de ramie, de china-grass des différentes espèces d'agavé (aloès sizal, etc.) et de tout autres fibres textiles susceptibles d'être traités par le dit procédé, par BRUMAIRE et DISS (Algérie). — (Br. 328657. — 15 janvier. — 7 mai — 17 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Passer les fibres : 1° dans une solution de chlorure et de carbonate de sodium ; 2° dans une solution de savon.

Description. — Faire bouillir pendant 4 heures environ les fibres avec une solution contenant 200 parties de chlorure de sodium et 200 parties de carbonate de sodium, pour 1000 parties d'eau ordinaire, ou 168 parties de chlorure et 192 parties de carbonate de sodium pour 1000 parties d'eau de mer. Puis on lave à fond et chauffe pendant 2 heures dans une solution contenant 10 kilogrammes de savon pour 1000 litres d'eau.

Procédé de teinture des tissus de coton avec des fils de soie au moyen des colorants soufrés, par AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 329422. — 10 février. — 29 mai. — 30 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de teindre les tissus de coton mi-soie de manière à ce que la soie reste blanche, et consistant à teindre en bain additionné de dextrine à une température de 50°C.

Description. — Dissoudre le noir soufré T, 15 % du poids du tissu, avec la même quantité de sulfure de sodium. Ajouter cette solution au bain de teinture qui doit être aussi concentré que possible (1 : 10-1 : 15). On ajoute, en outre, par litre de bain 12 grammes de dextrine et 30 grammes de chlorure de sodium en solution aqueuse. Puis on chauffe une heure et demie à 40° C. et l'on fait bouillir 1/2 heure, le tissu teint dans une solution contenant 5 grammes de savon par litre. Pour teindre les tissus épais et serrés, on ajoute un peu d'huile pour rouge turc.

Procédé de peinture sur velours, par TOLMER et ROCHEREAU (France), rep. par THIERRY. — (Br. 329854. — 2 mars. — 4 juin. — 6 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer sur l'étoffe d'abord un fond constitué par une couleur blanche, formée de blanc de neige et de collodion riciné, à 3 %, délayé dans 20 % d'éther, puis à mettre sur ce fond séché, les couleurs proprement dites de préférence des vernis à l'alcool, ou des couleurs à capsules et enfin à passer l'étoffe peinte, par un angle assez vif pour écailler la peinture.

Procédé pour le nettoyage et le blanchiment des laines, par REGRAFFE et POUJOL, rep. par BLÉTRY. — (Br. 329928. — 3 mars. — 13 juin. — 8 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer la laine dégraissée dans un bain composé d'acide sulfurique, de magnésie, d'ammoniaque et de bioxyde de sodium. On peut opérer à froid ou à chaud.

Impression simultanée sur coton d'indigo et de couleurs d'alizarine ou de colorants analogues tirant sur mordant, par BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 330159. — 11 mars. — 20 juin. — 13 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer les deux couleurs, l'indigo, l'alizarine, etc., provisoirement. L'étoffe est imprégnée de glucose et de sulforicinate, puis on imprime avec une pâte composée d'indigo et de soude caustique et d'épaississant, ainsi que d'une couleur d'alizarine avec son mordant et préparée selon l'usage. On fait sécher convenablement et on passe pendant 45 secondes à la vapeur humide dans un vaporiseur d'indigo, pour développer ce dernier, on lave et on fait sécher, puis

on vaporise une heure à la continue ou en vase clos sous pression d'une demi-atmosphère. Rinçage à fond et léger savonnage pour terminer.

Description. Indigo et rouge d'alizarine. — Imprégner l'étoffe avec 200 grammes de glucose, 50 grammes de sulforicinate, 2 centimètres cubes d'ammoniaque pour 1 litre d'eau, on sèche puis on imprime : *a*) *Indigo. Epaississant.* Délayer 320 parties d'amidon grillé ou de british gum, dans 340 centimètres cubes d'eau, ajouter 1 litre de lessive de soude à 45° B., puis chauffer 1/4 d'heure à 60-80° C., agiter jusqu'à refroidissement. On mélange 150 grammes d'indigo pur en pâte B.A.S.F., 850 grammes d'épaississant; *b*) *rouge d'alizarine.* Délayer 150 grammes d'alizarine Cr. F. à 20 % dans 520 grammes d'épaississant à l'amidon, ajouter 80 grammes d'acétate de chaux à 10° B., 75 grammes de sulforicinate D., 80 grammes de sulfocyanate d'aluminium à 20° B., 95 grammes de lactate d'étain à 27° B. et mélanger.

Procédé de teinture à l'indigo naturel ou artificiel, des matières textiles, tissus, fils, écheveaux, etc., coton, laine, soie, ou mélangés sur machine, dites foulards d'apprêt ou de Jegger ou sur cuvettes à roulettes, par Müller, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 331260. — 16 avril. — 23 juillet. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter directement dans les machines en question les matières textiles au moyen d'un bain composé de sels d'étain, d'acide acétique et d'une solution alcaline de soude pendant un temps très court et à passer ensuite dans un bain de bichromate et d'acide chlorhydrique.

Description. — *Exemple* : Pour le coton, on opère ainsi. On empâte et fait bouillir 50 grammes d'indigo en poudre avec 150 centimètres cubes d'acétate d'étain à 20-25° B. puis, lorsque l'acide acétique est assez évaporé, on verse lentement et en agitant, dans ce mélange, 450 centimètres cubes d'une lessive de soude à 40° B. On fait bouillir jusqu'à complète dissolution de l'indigo puis on ajoute 350 centimètres cubes d'eau. On fait bouillir de nouveau et l'on fait passer au travers d'un tamis métallique la dissolution jaune obtenue. On teint les textiles dans le bain froid ou chaud pendant 10 à 15 secondes, puis on exprime fortement pour enlever l'excédent de liquide, et ensuite on fait subir aux tissus teints un court aérage et l'on passe enfin dans un bain de 2 grammes de bichromate, 1 litre d'eau, 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pendant une demi-minute à 1 minute, finalement on lave, savonne, rince et sèche.

Pour la laine, on empâte et chauffe 50 parties d'indigo en poudre avec 200 parties d'acide acétique à 90 %, puis on verse dans un mélange de 200 parties de protoxyde d'étain ou d'oxyde stanneux, on fait bouillir le tout et l'on ajoute juste assez d'une solution de soude caustique pour que l'indigo se dissolve et soit réduit. On fait bouillir et l'on porte le tout à 1000 parties en ajoutant suffisamment d'eau, les matières passent pendant 15 à 20 secondes dans un bain chaud, puis, après un court aérage, dans un bain froid de 2 grammes de bichromate de potassium, 1 litre d'eau et 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique.

Procédé de blanchiment du lin, du chanvre, du coton, du jute de la ramie, de la paille, etc., par Jardin, rep. par Chassevent. — (Br. 331574. — 28 avril. — 31 juillet. — 19 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'appliquer l'acide azotique ou les dérivés oxygénés de l'azote au blanchiment des fibres qui se blanchissent naturellement sur prés et pour les autres fibres. Il consiste à employer 5 litres d'acide azotique pour 1000 litres d'eau en faisant agir sur le tissu pendant 5 heures.

Poudre pour imperméabiliser les tissus, par Schrœder (Allemagne), rep. par Grimont et Follin. — (Br. 331602. — 30 avril. — 1er août. — 22 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les tissus d'une couche formée avec le liquide suivant : huile de lin 65 parties, savon noir ordinaire 16,25 parties, glycérine 12,50 parties, sulfate de zinc 6,25 parties.

Nouveau mode d'application de la gélatine sur tissus et produits qui en dérivent, par Renard. — (Br. 332671. — 2 juin. — 31 août. — 4 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de solutions de gélatine à froid ou à chaud. On prend 75 kilogrammes de gélatine dans 125 kilogrammes d'eau. On peut remplacer la gélatine par le collodion, les gommes, etc., et la solution est étendue au moyen de machines spéciales.

Procédé pour la préparation et l'application sur toutes matières d'une couche de fond permettant ensuite l'impression directe en couleurs, par Bettner et Dejoux, rep. par Thirion. — (Br. 333029. — 13 juin. — 9 septembre. — 13 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'application sur toutes matières appropriées d'une couche de fond très adhérente permettant ensuite l'impression directe en couleurs.

Description. — *Exemple* : On recouvre une feuille de papier collé, qui doit servir au report, avec un mélange formé de : stéarine 275 parties, paraffine 120 parties, borax 50 parties, eau 2 litres. Puis, on applique la couche de fond préparée avec blanc de plomb de première qualité, 2 kilogrammes, blanc ordinaire 6,500 kil., blanc fixe 1 kilogramme, soit un total de 9,500 kil., Agar-Agar 0,046 kil., gélatine en consistance de sirop 0,015 kil., albumine 0,095 kil., glycérine pure 0,045 kil., colle forte ramollie à l'eau 0,360 kil., bière ou eau sucrée 1/4 de litre. On ajoute de l'eau en quantité suffisante pour faire une pâte de consistance voulue. On applique la couche, on la laisse sécher, puis on place le papier sur le carton ou autre matière que l'on veut couvrir, du côté de la couche, et on passe sur cette feuille une matrice chaude. On enlève alors la feuille de papier et la couche reste adhérente à l'objet sur lequel on veut faire une couche de fond.

Procédé d'obtention du noir d'aniline sur laine, par Prud'homme, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333386. — 25 juin. — 19 septembre. — 23 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mordancer ou non par un sel métallique au moyen d'une dissolution d'acide oxalique et d'acide chromique ou d'un mélange équivalent le bichromate de potasse et d'aniline, puis à produire le noir par teinture, oxydation ou vaporation au moyen des sels d'aniline ou des bases donnant du noir sur laine.

Description. — Exemple : Bain oxydant :

Acide chromique cristallisé	20,0 grammes
Acide oxalique	25,2 »
Eau	1000,0 »

ou bien :

Bichromate de potassium	30 grammes
Acide oxalique	38 »
Eau	1000 »

ou

Bichromate de potassium	30 grammes
Acide sulfurique à 66° B.	15 »
Acide oxalique	25,5 »
Eau	1000 »

Manœuvrer 5 à 10 minutes la laine dans ce bain oxydant, tordre, laisser à l'air 5 à 10 minutes, laver, la laine est jaune brun, on essore et on passe en bain de teinture fait avec :

B. S. A.	300
Eau	1200
Acide chlorhydrique	10 à 15°

le bain S. A. se fait avec aniline 93, acide chlorhydrique à 21° B. 80, eau 1000. On teint à froid, et l'on additionne de sels de cuivre, de fer ou de manganèse pour obtenir un noir plus beau. On ajoutera au bain, par exemple, 17 grammes de chlorure de cuivre ou 30 grammes de perchlorure de fer à 46°B. On peut mordancer la laine avant de la traiter par le bain oxydant avec 34 parties de chlorure de cuivre cristallisé, 1000 parties d'eau ou 60 grammes de perchlorure de fer à 46° B., 1000 parties d'eau. On manœuvre la laine 15 à 20 minutes dans ces bains. On rince à fond, avant de la plonger dans le bain oxydant. Après teinture, laver, puis passer à l'eau chaude, et alors le noir reçoit un bain oxydant.

Procédé pour l'obtention par impression d'effets brillants semblables à la soie, par Englische Wollenwaaren manufacture vormals Oldroyd et Blakeley, rep. par Josse. — (Br. 333835. — 15 juillet. — 3 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir par impression des effets brillants semblables à ceux de la soie en appliquant sur un tissu de fond une solution colorée ou non de cellulose ou de nitrocellulose, viscose, acétate de cellulose mélangé avec du mica finement pulvérisé coloré ou non.

Description. — Exemple : 100 parties d'une solution à 15 °/₀ de nitrocellulose dans un dissolvant convenable additionnée d'huile de ricin ou de glycérine sont additionnées de 8 à 10 parties de mica pulvérisé finement, on applique la masse sur le tissu de fond convenable qui est ensuite séchée.

Procédé de préparation d'un tissu qui étant humecté d'eau ou appliqué sur une surface humide dégage de l'eau oxygénée, par Frenckel (France), rep. par Chassevent. — (Br. 334032. — 21 juillet. — 8 octobre. — 9 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper le tissu dans une solution alcoolique ou acétonique d'un acide organique tel que l'acide tartrique, l'acide salicylique, l'acide benzoïque, d'alun et de sels minéraux additionnée de peroxyde de zinc « Ektogan » ou de peroxyde de magnésium « Hopogan ».

Procédé de traitement des farines de riz en vue de les substituer aux diverses fécules dans les apprêts des filés ou tissés, par Société anonyme des Rizeries Françaises, rep. par Fayollet. (Br. 334369. — 1er août. — 21 octobre. — 29 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la farine de riz au moment de sa cuisson, d'un sel capable de gonfler le gluten, tels sont l'acide borique et la soude ensemble, ou l'hyposulfite de soude ou bien encore l'acide lactique.

Nouvelle lessive, par Jaubert, rep. par Matray. — (Br. 334779. — 22 août. — 4 novembre. — 31 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Mélange de carbonate de sodium, de carbonate de potassium, de chlore (?) et d'eau.

Description. — On mélange carbonate de sodium 275 parties, carbonate de potassium 100 parties, chlore (?) (chlorure de chaux ou autre, sans doute) 250 parties, eau 1000 parties. Employer avec 40 volumes d'eau. Cette lessive est dénommée *Lessif liquide*.

Procédé de teinture au moyen de colorants sulfurés, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Bloch. — (Br. 334797. — 22 août. — 4 novembre. — 31 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le bain de teinture d'une huile ou d'une graisse animale ou végétale.

Description. — Exemple : Bain de teinture. — On prend 2000 litres d'eau, 10 kilogrammes d'indigo pyrogène, 25 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 40 kilogrammes de sulfate de sodium, 8 kilogrammes d'huile d'olive. On introduit 100 kilogrammes de coton à la manière ordinaire, on laisse une heure, on essore, lave et sèche.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. BACH et JANDRIER

TEINTURE, — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé de teinture par une matière colorante jaune dérivée de l'anthracène. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 139835. — 6 septembre 1901. — Addition au brevet 139834. — 6 février 1901.)

Même procédé que pour la matière colorante bleue.

Procédé pour la production de rouge de Turquie ou de rose de Turquie. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 138391. — 4 oltobre 1899.)

Le tissu huilé et séché comme à l'ordinaire, est mordancé à chaud au moyen de solutions de sels d'alumine qui, sans se dissocier spontanément, cèdent néanmoins la totalité de leur alumine à la fibre. Les sels qui possèdent cette propriété sont les suivants : formiate, acétate, lactate, phtalate, sulfocyanate d'alumine, bisulfite d'alumine avec ou sans addition de sels calciques et d'acides formique, acétique, lactique, tartrique, oxalique ou nitrique libres.

Procédé pour développer la couleur des colorants sulfurés qui bleuissent sous l'action des oxydants. AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. allemand 140541. — 29 mai 1902.)

Après avoir été teints, les tissus sont imprégnés d'une solution de sulfite et lavés.

Procédé d'impression sur fibres végétales au moyen de matières colorantes dérivées de la β-amido-anthraquinone et obtenues d'après les brevets 133686, 136015, 139633 et 139634. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 140273. — 8 décembre 1901. Addition au brevet 132402. — 20 août 1901.)

A la place de la matière colorante décrite dans le brevet principal, on peut employer le colorant dérivé de la β-amidoanthraquinone et obtenu d'après les brevets 133686, 136015, 139633 et 139634, soit seul, soit mélangé de matières colorantes des brevets 128845 et 129848.

Procédé pour la production de réserves dans l'impression à l'indigo, avec blanchiment concomitant du fonds réservé. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 140602. — 20 juillet 1901.)

Une réserve préparée au moyen de gomme, de glycérine et de peroxyde de plomb est imprimée sur le tissus, celui-ci est teint en cuve continue et passé au bain d'acide chlorhydrique.

Procédé pour développer la couleur des matières colorantes sulfurées qui bleuissent sous l'action des oxydants. ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. — (Br. allemand 141371, du 26 juin 1902 ; addition au br. 140541, du 29 mai 1902).

Le sulfite neutre dont l'emploi est préconisé dans le brevet 140541 peut être remplacé par une solution de bisulfite et même par une solution aqueuse d'acide sulfureux.

Procédé d'impression à l'indigo sur laine, soie et coton. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen — (Br. allemand 141450, du 13 décembre 1900 ; addition au br. 139217, du 1er décembre 1900.

A la place des agents alcalins, on emploie pour dissoudre l'indigo, l'acétine, la glycérine et l'huile de rouge de Turquie.

Procédé pour la production d'une solution de polyglycosate de zinc servant à rehausser la nuance des tissus teints. ANTOINE DE GRABOWSKI, à Przanovice,Russie. — Br. allemand 139954, du 12 juillet 1901).

Sur une solution de glucose, on fait agir un sel de zinc et un alcali dans des proportions telles que la solution qui en résulte soit neutre ou faiblement alcaline.

Procédé pour améliorer la teinture à l'indigo sur fibres végétales. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 141191, du 1er mai 1902).

Les pièces teintes sont traitées par l'huile de Turquie, soit seule, soit additionnée de sels d'alumine.

Un de nos lecteurs attire notre attention sur ce fait que la firme Spence, à Manchester, a fait breveter en France et en Angleterre la réduction du tétrachlorure de titane en trichlorure. Elle semble vouloir se réserver le droit de faire usage de ce procédé. Il est d'une grande importance, par suite des propriétés réductrices considérables du produit et de son emploi dans le tannage et la teinture du cuir, de la soie, etc.; que nous ne négligions pas de porter à la connaissance de nos lecteurs que la réduction par l'électricité de $TiCl^4$ en $TiCl^3$ est libre pour chacun par suite d'une publication faite par E. Polidoni au début de l'année 1899 (*Zeits. für anorganische Chemie*), XIX, p. 306 ; *Chemische Zentralblatt*, 1899, Vol. I, p. 518.)

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES

Procédé de fabrication d'anhydride ou d'acide sulfurique. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 139554, du 25 janvier 1902.)

Sur des résidus de pyrites imprégnés de sulfate ferreux, on fait passer les gaz de grillage, d'abord à une température peu élevée, pour combiner le gaz sulfureux aux résidus, ensuite on élève la température pour remettre en liberté l'anhydride sulfureux transformé en anhydride sulfurique et brûler le reste de soufre contenu dans les résidus.

Procédé pour la production de corps solides dégageant de l'oxygène au contact de l'eau. Georges-François Jaubert, à Paris. — (Br. allemand 140574, du 7 juin 1901.)

Les peroxydes alcalins ou alcalino-terreux sont mélangés en proportions équimoléculaires avec du chlorure de chaux, et le mélange est fortement comprimé.

Appareil de contact pour la fabrication de l'anhydride sulfurique. Verein Chemischer Fabriken, à Mannheim. — (Br. allemand 142855, du 8 octobre 1901.)

L'appareil consiste en une série de tissus platinisés tendus dans des cadres et séparés les uns des autres par des toiles de fils de fer à larges mailles. Le tout est fixé dans un fort cadre en fonte de façon à former un élément de contact.

Procédé pour l'obtention des sels de l'acide hydrosulfureux à l'état solide. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 133040, du 11 janvier 1900; addition au brevet 112483, du 24 mai 1899.)

Les hydrosulfites obtenus d'après le procédé décrit dans le brevet principal sont lavés avec des liquides organiques volatils et miscibles à l'eau, tels que les alcools, l'acétone, éther, etc.

Procédé pour l'obtention des sels de l'acide hydrosulfureux à l'état solide. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 144632, du 11 janvier 1900; addition au brevet 112483, du 24 mai 1899.)

A la place du chlorure de sodium, on peut employer, pour la fabrication des hyposulfites, du nitrite de soude, de l'acétate de soude, du chlorure de calcium, du chlorure de magnésium (le chlorure de baryum est excepté), le chlorure de zinc, etc.

Procédé pour la production d'acide nitrique de haute concentration. Valentiner et Schwarz, à Leipzig-Plagwitz. — (Br. allemand 144633, du 7 janvier 1902.)

Pour décomposer le salpêtre, on emploie l'acide sulfurique en quantité telle que la totalité de la base se retrouve à la fin de l'opération à l'état de bisulfate On ajoute d'abord le tiers de la quantité nécessaire d'acide sulfurique; les deux autres tiers sont ajoutés au fur et à mesure que l'acide nitrique formé est éliminé par distillation.

Procédé pour la production d'oxyde de sodium. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 144243, du 28 septembre 1902; addition au brevet 142467, du 22 juillet 1902.)

A la place de nitrate de soude ou de nitrite de soude, on peut employer les nitrates ou nitrites alcalino-terreux. On obtient ainsi un mélange d'oxyde de sodium et d'oxyde alcalino-terreux.

Procédé pour la production de carbonate de magnésie trois fois hydraté. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, à Neu-Stassfurt, près Stassfurt. — (Br. allemand 144742, du 7 mars 1901.)

L'hydrate de magnésie mis en suspension dans une solution de chlorure de potassium (10 % de potassium) est traité par de l'acide carbonique étendu.

Procédé pour la purification de la bauxite et autres oxydes d'aluminium impurs. Charles-Martin Hall, à Niagara-Falls, États-Unis. — (Br. allemand 143901, du 20 janvier 1902.)

Avant d'être purifiés au four électrique, les matériaux sont traités par un courant électrique à chaud, réduits en poudre après refroidissement et soumis à la fusion au four électrique.

Procédé pour obtenir de la glace limpide. August Osenbrück, à Brême. — (Br. allemand 144471, du 1er octobre 1902.)

On transforme d'abord l'eau douce en glace amorphe (glace laiteuse) par refroidissement à — 5° et on la maintient ensuite pendant longtemps à la température de — 10 à — 15°. Par suite de la contraction l'air occlus dans la glace est expulsé et l'on obtient ainsi une glace limpide.

Procédé pour la fabrication d'acide sulfurique au moyen de chambres de plomb. Auguste-Lucien Stinville, à Paris. — (Br allemand 144084, du 16 juillet 1902.)

Au fond des chambres de plomb, on institue une circulation d'acide refroidi et étendu d'eau dans des proportions telles que la tension de vapeur de cette eau soit suffisante pour produire la quantité de vapeur nécessaire pour la réaction.

Procédé pour le traitement des matières dissoutes ou en suspension dans un liquide par l'acide carbonique à chaud. The Smethurst Furnace and Ore Treatment Company, à Londres. — (Br. allemand 145187, du 3 avril 1902.)

L'acide carbonique est produit par la combustion d'hydrocarbures dans une atmosphère d'oxygène et d'air au dessous du niveau du liquide, ce qui permet d'utiliser toute la chaleur dégagée pour le traitement du liquide par l'acide carbonique.

Procédé pour la production d'hyposulfites solides. Farbwerke anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 144281, du 6 juillet 1901.)

La solution d'hydrosulfite est additionnée de poudre de zinc.

Procédé pour la production de chlore au moyen d'acide chlorhydrique et d'air, avec emploi de substances de contact. Dr O. Dieffenbach, à Darmstadt. — (Br. allemand 145744, du 2 avril 1901)

L'air ou l'oxygène nécessaire à la combustion de l'acide chlorhydrique est seul chauffé et les deux gaz sont alors mélangés à la fois en un seul endroit ou peu à peu en des endroits différents.

Procédé pour la production d'une masse solide à base d'hypochlorite. Louis Michel Bullier et Léon Maquenne, à Paris. — (Br. allemand 145745, du 7 août 1901.)

On comprime un mélange d'hypochlorite de chaux et de sulfate de soude cristallisé.

Procédé pour la production de percarbonate de soude solide. Dr Bauer, à Stuttgart. — (Br. allemand 141746, du 29 janvier 1903.)

On mélange le peroxyde de sodium hydraté avec de l'anhydride carbonique liquide ou solide.

Procédé pour extraire le brome des lessives résiduaires. Hermann Pemsel, à Bernburg. — (Br. allemand 145879, du 26 octobre 1902.)

Une petite portion des lessives résiduaires des fabriques de chlorure de potassium est soumise à l'électrolyse ; le chlore mis en liberté et le liquide électrolytique sont employés pour décomposer le reste de la lessive résiduaire.

Procédé pour séparer à l'état pur le sulfocyanure de calcium du mélange de sulfocyanure et d'hyposulfite obtenu en épuisant par l'eau la chaux qui a servi à l'épuration du gaz d'éclairage. Dr Joseph Tcherniac, à Fribourg-en-Brisgau. — (Br. allemand 145747, du 4 juillet 1902)

La solution de sulfocyanure et d'hyposulfite de chaux est évaporée à chaud, ce qui a pour résultat de décomposer l'hyposulfite en sulfite de chaux peu soluble et soufre, tandis que le sulfocyanure de calcium reste inaltéré et peut être obtenu à l'état pur par l'évaporation de la solution filtrée.

Procédé pour la production de cyanures au moyen de gaz contenant de l'oxygène et de l'azote à côté d'acide cyanhydrique. Dr J. Tcherniac, à Fribourg-en-Brisgau. — (Br. allemand 145748, du 31 juillet 1902.)

Les gaz renfermant de l'acide cyanhydrique, de l'azote et de l'oxygène sont traités à haute température (au rouge sombre) par des carbonates alcalins.

Procédé pour la production d'anhydride sulfurique. Dr Hermann Rabe, à Berlin. — (Br. allemand 143593, du 10 juin 1899.)

La température des gaz qui traverse la chambre contenant la masse de contact, est réglée dans la chambre même au moyen de liquides qui circulent dans des tuyaux disposés à cet effet.

Procédé pour la production synthétique d'ammoniaque. Dr Hermann-Charles Woltereck, à Londres. — (Br. allemand 146712, du 21 août 1902)

On fait passer sur de l'oxyde de fer porté au rouge sombre, un mélange de gaz contenant de l'hydrogène (gaz d'éclairage, gaz d'eau) et d'air.

Procédé pour la production de chlorure de nickel ammoniacal, soit pour la séparation du nickel d'avec d'autres métaux. Hans-Albert Frasch, à Hamilton, Canada. — (Br. allemand 146363, du 9 janvier 1901.)

Lorsqu'on traite un sel de nickel en solution aqueuse par l'ammoniaque en excès, il se forme du chlorure de nickel ammoniacal ($NiCl^2\ 6AzH^3$) qui peut être séparé de sa solution par l'addition de chlorure de potassium ou de sodium. A part les sels de cobalt, tous les autres sels métalliques contenus dans la solution ne sont pas précipités à la suite de ce traitement qui constitue, par conséquent, un procédé pour la séparation du nickel et du cobalt d'avec d'autres métaux (zinc, cuivre, etc.). On peut aussi obtenir le dérivé ammoniacal du chlorure de nickel en traitant par l'ammoniaque une solution contenant un sel de nickel et un chlorure alcalin.

Procédé pour la lixiviation des scories d'étain moulues Elektrochemische Fabrik Kempen-s/R. (Dr Brandenburg et Weyland), à Kempen. — (Br. allemand 146965, du 8 mars 1903.)

Les scories sont traitées par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique dans le rapport de 2 à 1. A la place de l'acide chlorhydrique, on peut employer des chlorures. De même, l'acide sulfurique peut être remplacé par des composés susceptibles de mettre en liberté de l'acide sulfurique (bisulfates). On commence par mélanger la farine de scories avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure de sodium et l'eau et on ajoute ensuite l'acide sulfurique concentré. La chaleur dégagée suffit pour opérer rapidement la désagrégation.

Procédé pour la production d'acide cyanhydrique au moyen de ferrocyanures. Walther Feld, à Hönningen-s/R. — (Br. allemand 147579, du 7 août 1902 ; addition au brevet 141024, du 13 octobre 1901.)

Dans le brevet principal, il a été mentionné que la solution de bichlorure de mercure employée pour

décomposer les ferrocyanures alcalins, s'enrichit peu à peu de sels alcalins au point que l'élimination de ceux-ci s'impose. On peut parer à cet inconvénient en employant des ferrocyanures alcalino-terreux dont la base forme un sel insoluble avec l'acide employé pour la distillation.

Procédé pour la fabrication de silicium et de bore à l'état cristallin. Karl-August Kühne, à Dresde. — (Br. allemand 147871, du 3 octobre 1902.)

On met le feu à un mélange de composés oxygénés de bore ou de silicium, d'aluminium et de soufre.

Procédé pour la production d'oxydes de métaux alcalins. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 147933, du 1er mai 1902.)

On broie les métaux alcalins avec leurs peroxydes.

Obtention de produits précieux au moyen de la chaux résiduaire des usines à gaz. J. Tcherniac, à Fribourg en-Brisgau. — (Br. anglais 16461, du 24 juillet 1902.)

Le liquide obtenu en épuisant par l'eau la chaux qui a servi à la purification du gaz d'éclairage est filtré et évaporé à siccité à la température de 110 à 140°. Le résidu contient du sulfite de chaux et du soufre. Le mélange est épuisé par l'eau froide qui dissout le sulfocyanure de calcium, et le résidu est transformé en hyposulfite alcalin par un procédé connu. Si l'on évapore à basse température la solution obtenue en traitant par l'eau la chaux résiduaire, l'hyposulfite de chaux que celle-ci renferme n'est pas décomposé et peut être obtenu à l'état cristallin, tandis que le sulfocyanure de calcium reste en solution.

Production de carbonate de soude. N.-P. Hansen, à Copenhague. — (Br. anglais 19986, du 12 septembre 1902.)

Le bicarbonate de soude obtenu par le procédé à l'ammoniaque est traité par une solution de soude caustique pour obtenir à l'état de carbonate alcalin la totalité d'acide carbonique mise en œuvre. La liqueur-mère est traitée par la chaux vive pour régénérer la soude caustique.

Production d'un composé de titane : sulfate sodicotitanique. P. Spence et H. Spence, à Manchester. — (Br. anglais 18108, du 18 août 1902.)

On obtient ce composé par l'électrolyse d'une solution de sulfate de titane et de sulfate de soude La solution réduite obtenue est évaporée pour amener la cristallisation du sel double. Celui-ci est employé comme agent réducteur, en particulier pour mordancer les fibres textiles ou pour préparer d'autres composés de titane.

Production de sels de l'acide acétylsalicylique. Chemische Fabrik von Heyden Actiengesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. anglais 15517, du 11 juillet 1902.)

On obtient des sels alcalins solides en traitant par un alcali caustique ou un alcoolate alcalin l'acide acétylsalicylique dissous ou suspendu dans un alcool, un éther, dans l'acétone, dans un hydrocarbure, etc., etc., ou dans un mélange de deux ou plusieurs de ces dissolvants. Les sels obtenus sont solubles dans l'eau et ne doivent pas donner la réaction comme avec le chlorure ferrique. S'ils donnent cette réaction, ils doivent être redissous dans l'alcool et précipités par l'éther.

Obtention de sulfite de sodium. H.-H. Wing, à New-Brighton, N.-Y. — (Br. américain 743209. — 2 avril 1902. — 3 novembre 1903.)

Une masse de cuivre-nickel est traitée par un mélange de sulfate de sodium et de charbon. Il se forme des sulfites qu'on sépare à l'état fondu, on lessive et traite par de l'oxyde de cuivre, il se forme de la soude caustique qui, traitée par des gaz sulfureux, donne du sulfite de sodium.

Procédé et appareil pour la transformation de l'oxygène en ozone. Fr.-S. Blackmarr et J.-L. Willford, à Minneapolis Minn. — (Br. américain 743431, 743432 et 743433. — 26 avril. — 10 novembre 1903.)

Phosphate trisodique. E.-H. Strichler, à Baltimore. — (Br. américain 744128. — 21 janvier. — 17 novembre 1903.)

On traite à chaud et en présence de substances charbonneuses le phosphate de chaux par du bisulfate de sodium, on lessive et laisse cristalliser.

Production d'alumine et de sous-produits. L.-R. Keogh, à Pembroke, Canada. — (Br. américain 744765. — 13 août 1902. — 24 novembre 1903.)

On fait un mélange de sulfate d'alumine, sulfate de fer, chlorure de sodium et de matière charbonneuse, on y ajoute assez d'eau pour avoir une pâte épaisse que l'on chauffe et traite en même temps par la vapeur d'eau, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'oxyde de fer, du sulfate de soude et de l'alumine, par une élévation de température au four à réverbère on obtient de l'aluminate de soude et du sulfure de fer. On lessive la masse et précipite l'alumine de la solution.

Production de chlorures de carbone et de silice. F.-J. Maschalske, à Brooklyn, N.-Y. — (Br. américain 745637. — 16 septembre. — 1er décembre 1903.)

On fait réagir du chlorure de silicium obtenu en chauffant un mélange de silice et de chlorure alcalin, sur du sulfure de carbone, de façon à produire des chlorures de carbone et de sulfure de silicium que l'on ramène à l'état de silicium par chauffage avec du charbon.

Composé de soufre et de phosphore. E.-W. Wheelwright, à Birmingham. — (Br. américain 745546. — 14 juillet 1902. — 1er décembre 1903.)

La couleur de ce composé ou mélange varie du jaune au rouge orange, il est exempt de sesquisulfure de phosphore bien que renfermant plus de phosphore (par rapport au soufre) que le sesquisulfure.

On l'obtient en mélangeant à une température de 165° C. du soufre et du phosphore, ce dernier en quantité plus que suffisante pour la formation du sesquisulfure et chauffant jusqu'à solidification. Le sesquisulfure formé est extrait au moyen d'un solvant approprié.

Production de silice, chlorures de silicium, acide chlorhydrique et alcalis caustiques. F.-J. Mashalske, à Chicago, Ill. — (Br. américain 745966. — 9 octobre 1902. — 1er décembre 1903.)
On chauffe au four électrique un mélange de silice ou de sable siliceux et du chlorure de sodium, de façon à former du chlorure de silicium que l'on reçoit dans de l'eau et de l'oxyde de sodium.

Chromate d'argent colloïdal. Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (Br. américain 745843. — 9 juin. — 1er décembre 1903.)
Ce produit se présente sous la forme d'une poudre de couleur sombre à réaction neutre, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, se dissolvant dans l'eau en formant une solution fluorescente renfermant du chromate d'argent (Ag^2CrO^4) en solution.

Procédé d'extraction du chlorure de potassium des algues. D.-M. Balch, à Coronado, Cal. — (Br. américain 747291. — 24 mars 1902. — 15 décembre 1903.)

Procédé pour le séchage du sulfate d'aluminium. R.-S. Perry et H.-G. Schanche, à Philadelphie Pa. — (Br. américain 748525. — 20 octobre. — 29 décembre 1903.)
On commence à porter la température du sulfate à 227° Fahr., puis on l'augmente progressivement sans jamais atteindre le point de fusion du sel, jusqu'à ce que l'on arrive à 320° Fahr.

PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

Acide méthylène hippurique. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 743986. — 11 juin 1903. — 10 novembre 1903.)
Ce nouveau produit, obtenu en faisant agir des agents de méthylénation sur l'acide hippurique, se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche difficilement soluble dans l'eau et fondant vers 151° C.

Procédé de préparation d'acide dialkylbarbiturique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 744732. — 2 septembre. — 24 novembre 1903.)
On condense l'urée avec l'éther éthylique de l'acide diéthylcyanacétique au moyen de l'éthylate de sodium. On saponifie ensuite (séparation d'ammoniaque) au moyen de l'acide sulfurique chaud, la 5-diéthyl-4-imino-2-6-dioxypyrimidine qui a pris naissance.

Procédé d'obtention d'acide cyanhydrique et de cyanures. J.-H. Paul, à Charlon. — (Br. américain 746876. — 24 février. — 15 décembre 1903.)
On chauffe du ferrocyanure de calcium avec de l'acide sulfurique, l'acide qui se dégage est reçu dans une solution alcaline caustique.

Procédé d'obtention d'acide cyanhydrique et de cyanures. J. Tcherniac, à Fribourg en B/. — (Br. américain 747271. — 16 mai. — 15 décembre 1903.)
On soumet à l'action de l'oxygène un mélange chaud de sulfocyanure et d'acide nitrique Les gaz qui se dégagent sont envoyés sur du carbonate de sodium chauffé à 450° C.

Procédé pour l'obtention de cyanures. P. Danckwardt, à Deadwood, S.-D. — (Br. américain 746795. — 10 juin. — 15 décembre 1903.)
On chauffe et fond dans une atmosphère d'azote un mélange contenant un azoture alcalino-terreux, un sel d'un métal alcalin et un carbure alcalino-terreux.

Procédé pour l'obtention simultanée de cyanures et d'un métal alcalin. — (Br. américain 746795. — 10 juin. — 15 décembre 1903.)
On chauffe, en l'absence d'air, un nitrite et un autre sel alcalin avec le carbure d'un métal alcalino-terreux.

Procédé d'obtention d'amidon soluble. C.-H. Meyer, à Zwickau. — (Br. américain 742469. — 17 janvier 1902. — 27 octobre 1903.)
L'amidon est mélangé à environ 1 % d'un acide organique volatil et la température du mélange est progressivement portée à 240° Fahr.

Obtention de caséine exempte de graisse. Otto Eberhard, à Ludwigslust. — (Br. américain 745097. — 3 décembre 1901. — 24 novembre 1903.)
On ajoute au lait un alcali et on sépare la graisse par centrifuge. Dans le liquide exempt de graisse, on précipite la caséine par les acides.

Mélange susceptible de produire du lait artificiel. W.-H. Hall, à Bellows Falls Vt. — (Br. américain 746502. — 17 janvier 1902. — 8 décembre 1903.)
On mélange 10 parties de bicarbonate de sodium dissous dans de l'eau avec 85 parties de caséine, puis environ 2 parties de chlorure de calcium et environ 100 parties de sucre de lait.

Composition de caséine et cellulose semblable au celluloïde. Casein Co of America, New-York. — (Br. américain 748709. — 20 mai 1903. — 5 janvier 1904.)
On dissout de la caséine dans de l'acide acétique glacial et on y ajoute une solution de nitrocellulose ainsi que les autres substances qui entrent ordinairement dans la composition du celluloïde.

Obtention d'un extrait alimentaire au moyen de la levure. Max Elb, à Dresde. — (Br. américain 748711. — 11 octobre 1901. — 5 janvier 1904.)
La levure levée est traitée par une grande quantité d'eau à une température (60-70° C.) insuffisante pour coaguler les matières albuminoïdes, on filtre et concentre jusqu'à état pâteux.

Obtention de caséine oxydée. CASEIN C° OF AMERICA, New-Jersey. — (Br. américain 750048. — 31 mars. — 19 janvier 1904.)

On obtient une caséine oxydée renfermant 5 % d'oxydant en dissolvant du persulfate d'ammoniaque dans à peu près son poids d'eau et incorporant de la caséine en agitant vigoureusement.

Nouveau dérivé du géraniol. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 746703. — 5 mai. — 15 décembre 1903.)

Ce dérivé est un α-méthylgéraniol se présentant sous la forme d'une huile limpide d'une odeur agréable semblable à celle de l'huile de rose. Il bout de 112 à 113° C. sous 12 millimètres de mercure, chauffé sous pression avec des acides, il se décompose en eau et diméthyl-2-6-nonatriène-2-6-8.

Procédé de purification du chlorhydrate de pinène. W. NARSCHOLD, à Uerdingen. — (Br. américain 747629. — 16 octobre 1902. — 22 décembre 1903.)

On obtient un chlorhydrate de pinène se conservant parfaitement à l'état neutre en traitant le produit brut par le carbonate de soude, de façon à ne saponifier que les impuretés, puis par l'acide sulfurique pour résinifier les sous-produits. On procède ensuite à la sublimation sous pression réduite.

Procédé de préparation d'éthers aromatiques. Ed. RITSERT, à Francfort-s/M. — (Br. américain 748101. — 20 avril. — 29 décembre 1903.)

Ces éthers sont obtenus en faisant réagir des acides sulfuriques aromatiques sur des éthers amidocarboniques. Ils se présentent sous la forme de cristaux bleus solubles dans l'eau et dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils peuvent être employés comme anesthésiques sans effets nuisibles.

Obtention d'un produit gélatineux insoluble. CASEIN C° OF AMERICA, New-York. — (Br. américain 748708. — 21 avril 1902. — 5 janvier 1904.)

On dissout environ 85 parties d'une substance gélatineuse sèche dans environ 200 parties d'eau et on ajoute à la solution environ 15 parties d'hexaméthylènetétramine, on sèche et soumet pendant 30 minutes le produit sec à l'action de la vapeur d'eau à 180° Fah.

Procédé de fabrication de l'éther. Otto MEYER, à Richmond, Va. — (Br. américain 749078. — 31 janvier 1903. — 5 janvier 1904.)

On fait fermenter des substances renfermant des hydrates de carbure et on envoie les vapeurs directement dans de l'acide sulfurique.

Acide acétylparacrésotinique. CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, à Radebeul, près Dresde. — (Br. américain 749634. — 1er septembre 1903. — 12 janvier 1904.)

Ce nouvel acide a pour formule

$$C^6H^3CH^3OCOCH^3COOH — (1\text{-}4\text{-}5).$$

Il cristallise de l'alcool sous forme d'aiguilles blanches. Il est soluble dans l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, l'éther et la benzine et fond à environ 146° C. Lorsqu'il est parfaitement exempt d'acide paracrésotinique, il ne donne pas de coloration bleue avec le chlorure de fer.

L'eau bouillante le décompose en acide acétique et acide paracrésotinique. Sa saveur est légèrement acide.

Procédé de préparation d'éthers de l'acide acétylsalicylique. B. BALTHAZARD (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE), à Saint-Fons. — (Br. américain 749980. — 27 janvier 1903. — 19 janvier 1904.)

On chauffe un éther de l'acide salicylique avec de l'acétate de sodium et du paratoluène sulfochloré, par exemple.

Procédé de préparation d'homologues de l'acide propiolique. Charles MOUREU, à Paris. — (Br. américain 749800. — 19 juillet 1901. — 19 janvier 1904.)

On obtient des acides carboxyliques de la série de l'acétylène, c'est-à-dire des homologues de l'acide propiolique en C^8 ou C^9, en traitant par l'acide carbonique un composé alcalin des hydrocarbures correspondants. A l'état libre, un de ces acides se présente sous la forme d'un liquide oléagineux dont la densité est 0,964-0,967 et qui, sous 21 millimètres de pression, bout de 148 à 156° C.

Ethers de l'acide amylpropiolique. Ch. MOUREU, à Paris. — (Br. américain 750212. — 19 juillet 1901. — 19 janvier 1902.)

Les éthers de l'acide amylpropiolique du type :

$$R.\ CO^2C = C.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3,$$

R représentant soit un radical aliphatique CH^3, C^2H^5, etc., ou un radical aromatique, sont des liquides oléagineux à peu près incolores, transparents et d'odeur agréable, ils paraissent incristallisables à des températures au-dessus de 0°.

Les éthers β-cétoniques de l'acide amylpropiolique du type

$$R.\ CO^2CH^2.\ CO.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3,$$

dans lesquels R représente un radical aliphatique présentant des propriétés analogues à celles des éthers ci-dessus décrites.

Éthers de l'acide hexylpropiolique. Ch. MOUREU, à Paris. — (Br. américain 750213. — 19 juillet 1901. — 19 janvier 1902.)

Les éthers du type

$$R.\ CO^2C = C.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3$$

dans lesquels R représente un radical alcoolique sont des liquides oléagineux d'une odeur agréable,

transparents, à peu près incolores incristallisables au-dessus de 0° C., insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et la gazoline.

Les éthers du type

$$R.\ CO^2.\ CH^2.\ CO.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^2.\ CH^3,$$

dans lesquels R représente un radical alcoolique sont des liquides dont les propriétés générales sont très semblables de celles des éthers ci-dessus décrits.

Procédé d'extraction de matières glutineuses des algues. Axel Krefling, à Christiania. — (Br. américain 737421. — 19 mai 1902. — 25 août 1903.)

La solution obtenue en traitant les algues par le carbonate de soude est additionnée de lait de chaux, il se forme du tangate de chaux qu'on sépare par filtration, sèche et mélange à 20 % de son poids de carbonate de soude.

Traitement du cuir pour l'obtention de colle. H. Weiss, à Hilchenbach. — (Br. américain 738709. — 21 novembre 1902. — 8 septembre 1903.)

Le cuir est nécessairement lavé avec des liquides acides et alcalins.

Préparation d'extraits de tanin. G. Klemk, à Hambourg. — (Br. américain 740283. — 3 avril. — 29 septembre 1903.)

On obtient des extraits solubles à l'eau froide en traitant la solution brute de tanin par du sulfite d'alumine d'abord, puis par du bisulfite de sodium et chauffant le mélange à 120-130° sous une pression de 2 à 3 atmosphères.

Préparation d'une gélatine végétale. A. L. Martin, à Clinton Jowa. — (Br. américain 742124. — 16 août 1902. — 20 octobre 1903.)

On fait bouillir une mousse dans de l'eau, filtre et concentre.

Composition à base de nitrocellulose. David Bachrach, à Baltimore Md. — (Br. américain 743422. — 29 janvier. — 10 novembre 1903.)

On obtient une composition non inflammable ou brûlant lentement, en ajoutant à de la nitrocellulose de l'acide sulfurique et un sel avec lequel cet acide peut produire de l'acide chlorhydrique, un absorbant approprié et de l'eau qui passe à l'état d'eau de cristallisation.

Procédé d'extraction des matières albuminoïdes du maïs. Eugène Donard et Henri Labbé, à Paris. — (Br. américain 745510. — 1er avril. — 17 novembre 1903.)

On sépare d'abord les corps gras au moyen d'un colorant volatil approprié. On traite ensuite par l'alcool éthylique fort qui dissout la maïsine ainsi qu'un autre albuminoïde, ces substances sont ensuite précipitées de l'alcool par addition d'eau.

Procédé pour diazoter les corps amidés difficilement diazotables. Dr Paul Seidler, à Grunewald, près Berlin. — (Br. allemand 143450, du 23 novembre 1902.)

On fait agir sous pression l'acide azoteux sur les corps amidés mis en suspension dans l'eau.

Procédé pour la production d'un dérivé d'oxychlorure de mercure. Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 143726, du 6 mai 1902.)

En faisant agir le 2-6-naphtolmonosulfonate de soude sur le sublimé en présence de carbonates alcalins, l'on obtient un dérivé mercurique répondant à la formule $ClHgC^{10}H^6OSO^3Na$. La meilleure méthode de préparation de ce composé consiste à dissoudre dans une petite quantité d'eau proportions équimoléculaires de bichlorure de mercure et naphtolmonosulfonate de soude, et à traiter la solution obtenue par une lessive concentrée de carbonate de soude. Le mélange laisse déposer des cristaux qui sont purifiés par recristallisation dans une petite quantité d'eau.

Procédé pour la production d'acide phénylglycine-o-carbonique. Farbwerke anciennement Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 143902, du 19 décembre 1902; addition au brevet 142507, du 4 septembre 1902.)

En chauffant l'oxalylglycocolle avec l'acide orthochlorbenzoïque, tous les deux à l'état de sels alcalins et en solution aqueuse, en présence de carbonates alcalins et de cuivre ou de sels cupriques, on obtient non pas l'acide oxalyldiphénylglycinediorthocarbonique, mais l'acide phénylglycine-o-carbonique avec un bon rendement.

Procédé pour la production d'acide lactique pur. Charles Nelson Waite, à Cranford, Etats-Unis. — (Br. allemand 140319, du 9 juillet 1901.)

La solution aqueuse d'acide lactique brut est épuisée par l'alcool amylique, et la solution amylique d'acide lactique pur est épuisée à son tour par l'eau ou soumise à la distillation dans un courant de vapeur.

L'alcool amylique extrait l'acide lactique beaucoup mieux que l'éther et, grâce au point d'ébullition relativement élevé de l'alcool amylique, on évite, dans la fabrication en grand, la perte de dissolvant par volatilisation.

Procédé pour introduire un nombre défini d'atomes d'halogène dans les substances organiques liquides. Dr Leo Marckwald, à Charlottenburg. — (Br. allemand 142939, du 26 juillet 1901.)

Pendant l'opération de l'halogénation, on introduit à intervalles réguliers de nouvelles portions de la matière à halogéner, en même temps que l'on soustrait à l'action trop prolongée de l'halogène le produit formé. De cette manière, la matière à traiter se trouve toujours en grand excès par rapport à l'halogène. Du mélange de produit halogéné et de matière première, on retire le produit de la réaction par distillation, et l'on soumet la matière première isolée à un nouveau traitement.

Procédé pour la production d'oxalates alcalins au moyen de formiates correspondants. ELEKTROCHEMISCHE WERKE, à Bitterfeld. — (Br. allemand 144150, du 18 juin 1902.)

Les formiates à chauffer sont additionnés d'oxalates alcalins, ce qui, paraît-il, simplifie le procédé primitif décrit dans le brevet 111078, et consistant à ajouter du carbonate de soude aux formiates.

Procédé pour la production d'aniline et de ses homologues au moyen de dérivés nitrés correspondants. Johannes KUNZ, à Bâle. — (Br. allemand 144809, du 10 avril 1902.)

En traitant les dérivés nitrés de la série benzénique par le sulfure de sodium, l'on obtient les amines correspondantes :

$$X.\ AzO^2 + H^2O + Na^2S^2 = X.\ AzH^2 + Na^2S^2O^3$$

$$(X = \text{Phényle ou homologues})$$

De la solution aqueuse on peut retirer l'hyposulfite de soude par simple évaporation. L'aniline est séparée par décantation, ce qui constitue un avantage sérieux du nouveau procédé.

Procédé pour la production d'acétone au moyen d'acétates. Dr L. WENGHÖFFER, à Berlin. — (Br. allemand 144328, du 10 avril 1902.)

Les acétates entièrement ou partiellement dissous sont introduits dans l'appareil préalablement chauffé à la température qui est celle de la décomposition des acétates. On obtiendrait ainsi un produit plus pur et un meilleur rendement que par la distillation sèche des acétates secs.

Procédé pour chlorurer au moyen de chlorure de sulfuryle. Dr Alfred WOHL, à Charlottenburg. — (Br. allemand 146796, du 31 janvier 1902.)

On peut chlorurer en grand au moyen de chlorure de sulfuryle sous pression en employant un digesteur muni d'un appareil réfrigérant à reflux et, à la suite de celui-ci, d'une soupape permettant de laisser sortir les gaz formés (acide chlorhydrique, anhydride sulfureux).

Procédé pour la production d'acide acétique concentré au moyen d'acétate de chaux et d'anhydride sulfureux. Dr E. A. BEHRENS et Joh. BEHRENS, à Brême. — (Br. allemand 146103, du 20 juin 1902.)

On fait dissoudre l'acétate de chaux entièrement ou en partie dans l'acide acétique à 50 % au moins, et on traite le mélange par l'anhydride sulfureux en excès. Le sulfite de chaux ne se précipite que quand il y a excès d'anhydride sulfureux. L'acide acétique est séparé par le filtre et rectifié par distillation.

Procédé pour chlorurer l'acide benzoïque. Dr W. LOSSEN, à Königsberg. — (Br. allemand 146174, du 11 avril 1902.)

L'acide benzoïque est traité en solution étendue par un alcali caustique et le chlore en proportions équimoléculaires ou par une quantité correspondante d'hypochlorite, à une température qui ne dépasse pas 50°. Dans ces conditions, c'est le dérivé orthochloré de l'acide benzoïque qui se forme de préférence.

Procédé pour la production de la cétone orthonitrophényllactique. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, anciennement GILLIARD, P. MONNET et CARTIER, à Saint-Fons, près Lyon. — (Br. allemand 146294, du 26 juillet 1902.)

Pour opérer la condensation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque avec l'acétone, on emploie des sels à réaction alcaline. On obtient ainsi un produit plus pur qu'en employant les alcalis comme agents de condensation.

Production de sels de cyanamide. CYANID-GESELLSCHAFT, à Berlin. — (Br. anglais 16298, du 22 juillet 1902.)

Un mélange de chaux ou de carbonate de chaux et charbon de bois est chauffé à une température supérieure à celle qui est nécessaire pour faire absorber de l'azote au carbure de calcium, mais inférieure à la température de formation de carbure de calcium. La meilleure température est voisine de 2000°. Le mélange, porté à la température convenable, est traité par l'azote ou l'air. Pour augmenter la conductibilité du mélange, on peut y ajouter un métal.

Procédé pour l'obtention de chlorures et d'anhydrides d'acides organiques. BADISCHE SODA UND ANILIN FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 146690, du 1er octobre 1902.)

On obtient facilement les chlorures et les anhydrides d'acides organiques en faisant agir les acides organiques ou leurs sels sur les sels de l'acide chlorosulfoné en proportions équimoléculaires.

$$R.\ COO.\ Me + ClSO^3Me = RCOOCl + Me^2SO^3$$

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour la préparation de xanthine. C. F. BÖHRINGER et FILS, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 143725, du 22 juin 1902.)

Dans le brevet 120437, il a été indiqué que les 9-alcoylthioxanthines pouvaient être transformées en 9-alcoylthioxanthines par l'action de l'acide nitreux. Ces 9-alcoythioxanthines possèdent, comme la thiocaféine, le groupement atomique $Az(CH^3).C.(SH) = Az$. Il s'est trouvé que la thioxanthine, dont le groupe imide voisin du groupe C(SH) n'est pas substitué, se laisse transformer directement en xanthine par l'action d'un oxydant approprié. Suivant le cas l'atome de soufre est converti en anhydride sulfureux ou en acide sulfurique.

Procédé pour obtenir des uréides des acides acétiques dialcoylés. Riessen frères, à Berlin. — (Br. allemand 144431, du 30 août 1902).

On sait que l'acide malonique peut être combiné à l'urée par l'action de l'oxychlorure de phosphore pour former de l'acide barbiturique. La même réaction se produit aussi avec l'acide diméthylmalonique. L'inventeur a trouvé que les dérivés éthylique, propylique, etc., de l'acide malonique, soumis au même traitement, fournissent très peu d'acide barbiturique et conduisent à une nouvelle classe d'uréides des acides acétique dialcoylés, qui ont des propriétés hypnotiques très marquées. La réaction s'effectue dans ce cas d'après l'équation.

$$(Alk.)^2.\,C\begin{array}{l}\diagup CO.\,OH\\ \diagdown CO.\,OH\end{array} + AzH^2.\,CO.\,AzH^2 = (Alk.)^2CH.\,CO.\,AzH.\,CO.\,AzH^2 + CO^2 + H^2O.$$

Procédé pour la production d'acides cc-dialcoylbarbituriques. Niessen frères, à Berlin. — (Br. allemand 144432, du 4 octobre 1902.)

Conrad et Guthzeit ont obtenu l'acide cc-diméthylbarbiturique en faisant agir l'iodure de méthyle sur le barbiturate d'argent. Ce procédé donne cependant de très mauvais résultats lorsqu'il s'agit de préparer les homologues supérieurs de l'acide cc-diméthylbarbiturique. L'auteur du brevet a trouvé que les dérives dialcoylés de l'acide barbiturique pouvaient être obtenus bien plus facilement en partant des acides barbituriques monoalcoylés. Tous ces corps ont des propriétés hypnotiques très marquées.

Procédé pour l'obtention de saponine au moyen de châtaignes. Dr Ludwig Weil, à Strassburg. — (Br. allemand 144760, du 7 août 1900.)

Les châtaignes décossées sont épuisées par la benzine ou l'éther de pétrole pour éliminer les corps gras qu'elles renferment. Les fruits dégraissés sont ensuite épuisés par l'alcool chaud, le précipité qui se forme par le refroidissement de la solution alcoolique est repris par l'alcool chaud, la solution est traitée par l'hydrate de plomb fraîchement préparé et précipitée par l'éther.

Le dégraissage des châtaignes est nécessaire parce que les corps gras qu'elles contiennent ont une tendance à souiller la saponine extraite.

Procédé pour la production de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone et de diéthylamidodiméthylphénylpyrazolone. Farbwerke, anciennement Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 144393, du 8 juin 1902, addition au brevet 90959, du 19 mars 1896.)

Le procédé consiste à préparer d'abord, par l'intermédiaire de l'acide acétique ou de l'acide propionique halogénés, les dérivés diacétiques ou dipropioniques de l'amidodiméthylphénylparazolone et à transformer ceux-ci, par élimination d'acide carbonique, en dérivés diméthylé ou diéthylé de la même base. On évite de cette façon la formation de bases tertiaires.

Procédé pour la production de 4.5-diamido-2,6-dioxypyrimidine. Farbenfabriken, anciennement Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 144761, du 19 octobre 1901).

D'après le procédé du brevet 126797, le diacétyldiamidouracil (diacétyl-4.5-diamido-2,6-dioxypyrimidine) peut être transformé en dérivé monoacétylé par l'action des alcalis. Il se trouve que les deux groupes acétyle peuvent être éliminés, si on prolonge suffisamment l'action des alcalis.

La 4,5-diamido-2,6-dioxypyrimidine ainsi obtenue, sert de matière première pour la préparation des bases xanthiques.

Procédé pour la production de théophylline chlorée. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 145880, du 17 octobre 1902.)

$$\begin{array}{lllll} CH^3. & Az. & CO & & \\ \diagup & & | & \diagup CH^2 & \\ OC & & C.\,Az & & \\ \diagdown & & \| & \diagdown C.\,Cl & \\ CH^2Cl. & Az. & C.\,Az & // & \end{array}$$

D'après le procédé du brevet 105050, la 1,7-diméthyl-3-chlorméthyl-8-chloroxanthine (formule ci-contre) s'obtient en faisant agir sur la 8-chlorocaféine, à la température d'environ 150°, un mélange de pentachlorure de phosphore et d'oxychlorure de phosphore. D'après le nouveau procédé, la chloruration de la caféine chlorée peut encore être effectuée en traitant la base chlorée par une dissolution de chlore dans la nitrobenzine, l'oxychlorure de phosphore, etc., à la température de 50°. Dans ce cas, c'est l'atome d'hydrogène du méthyl situé en 7 qui est remplacé par le chlore, de telle sorte qu'il se forme la 7,8-dichlorocaféine :

$$\begin{array}{lllll} CH^3. & Az. & CO & & \\ \diagup & & | & \diagup CH^2.\,Cl & \\ OC & & C.\,Az & & \\ \diagdown & & \| & \diagdown Cl & \\ CH^3. & Az. & C.\,Az & // & \end{array}$$

Dans ce dérivé, le groupe CH^2Cl est facile à éliminer, de même que dans son isomère décrit dans le brevet 105050. Lorsqu'on le chauffe avec l'eau, les acides étendus ou les alcalis, il y a élimination d'aldéhyde formique et d'acide chlorhydrique, et il se forme la 1,3-diméthyl-8-chloroxanthine (chlorthéophylline).

$$\begin{array}{lllll} CH^3. & Az. & CO & & \\ \diagup & & | & \diagup CH^2C & \\ OC & & C.\,Az & & \\ \diagdown & & \| & \diagdown CCl & \\ CH^3. & Az. & C.\,Az & // & \end{array} + H^2O = \begin{array}{llll} CH^3. & Az. & CO & \\ \diagup & & | & \\ OC & & C.\,AzH & \\ \diagdown & & \| & >CCl \\ CH^3. & Az & C.\,Az & \end{array} + CH^2O + HCl.$$

Par réduction, la théophylline chlorée se laisse transformer en théophylline qui a une grande valeur thérapeutique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour la production de bromométhylates et de brométhylates d'alcaloïdes des groupes de la tropéine et de la scopoléine. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 145996, du 27 septembre 1902.)

On fait agir le bromure de méthyle ou le bromure d'éthyle sur les alcaloïdes libres en substance ou dissous dans un liquide approprié.

Procédé pour la production d'acides cc-dialcoylbarbituriques. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 146496, du 9 juillet 1902.)

On fait agir des éthers maloniques dialcoylés sur les urées ou leurs dérivés alcoylés en présence d'alcoolates métalliques. Les acides cc-dialcoylbarbituriques.

$$(\text{Alcoyle})^2 \left\langle \begin{matrix} \text{CO. AzH} \\ \text{CO. AzH} \end{matrix} \right\rangle \text{CO}$$ sont des hypnotiques très prononcés.

Procédé pour la production de dérivés argentiques solubles de la gélatose. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 146792, du 28 février 1901, addition au brevet 141967, du 5 juillet 1900.)

A la place du nitrate d'argent, on peut employer d'autres composés argentiques. Dans le cas où ceux-ci sont insolubles, on les divise finement et on les introduit dans la solution chauffée de gélatose.

Procédé pour la production de dérivés argentiques de la gélatose. Farbwerke, anciennement Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 146793, du 28 février 1901, addition au brevet 141967, du 5 juillet 1900.)

On peut neutraliser la solution de gélatose *après* l'addition du composé argentique au lieu de la neutraliser *avant* l'addition de ce composé.

Procédé pour la production de 8-mono, di ou trichlorméthylxanthine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 142714, du 2 octobre 1902.)

Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle des 8-méthylxanthines se laissent facilement substituer par le chlore. Suivant que l'on fait agir 1, 2 ou 3 molécules de chlore, on obtient les dérivés mono, di ou trichlorés de la méthylxanthine. On y arrive le plus facilement en faisant agir la quantité calculée de chlore gazeux sur une solution ou une suspension de la 8-méthylxanthine. On peut aussi opérer la chloruration au moyen de chlorure de sulfuryle, de pentachlorure de phosphore, de pentachlorure d'antimoine, etc.

Procédé pour la production de caféine tétrachlorée. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 146715, du 9 octobre 1902; addition au brevet 146714, du 2 octobre 1902.)

```
CH³. Az. CO
  /     |      CH². Cl
 OC    C. Az /
  \     ||    \ C. Cl³
CH³. Az. C. Az =
```

En soumettant à une chloruration énergique les homologues de la 8-méthylxanthine, on peut arriver à des dérivés tétrachlorés. En dehors des 3 atomes d'hydrogène du groupe méthyle situé en 8, c'est l'atome d'hydrogène du méthyle fixé à l'azote qui est éliminé. Le corps ainsi obtenu sert de matière première pour la préparation de produits pharmaceutiques.

Procédé pour la production de corps riches en soufre au moyen de matières albuminoïdes natives ou dénaturées. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 146947, du 21 février 1902.)

Lorsqu'on fait agir des sulfures alcalins sur les matières albuminoïdes, il se dégage une faible quantité d'ammoniaque, et le produit de dédoublement obtenu renferme plus de soufre que l'albumine initiale. Il constituerait un moyen de fournir à l'organisme du soufre sous une forme assimilable.

Procédé pour la production d'acides monoalcoylbarbituriques. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 146948, du 4 octobre 1902.)

Dans le brevet 146946, l'inventeur a décrit un procédé pour la production d'acides barbituriques dialcoylés par l'action des alcoolates métalliques sur un mélange d'éthers dialcoylmaloniques et d'urée. Le même procédé s'applique aussi à la production d'acides barbituriques monoalcoylés, en partant d'éthers maloniques monoalcoylés et d'urée. Le nouveau procédé a l'avantage d'être plus commode et de fournir des meilleurs rendements que l'ancien, dans lequel on employait comme agent de condensation l'oxychlorure de phosphore.

Procédé pour la production d'acides cc-dialcoylbarbituriques. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 149949, du 27 février 1903.)

Le procédé décrit dans le brevet 144431 (voir plus haut) se trouve considérablement amélioré lorsqu'on transforme d'abord les éthers maloniques dialcoylés en chlorures par l'action du chlorure de phosphore et qu'on chauffe ensuite les produits obtenus avec l'urée. Le nouveau procédé peut donc être représenté par l'équation suivante :

$$(\text{Alcoyle})^2C\begin{matrix}\diagup COCl\\ \diagdown COCl\end{matrix} + \begin{matrix}H^2.\,Az\diagdown\\ H^2.\,Az\diagup\end{matrix}CO = (\text{Alcoyle})^2C\begin{matrix}\diagup CO - AzH\diagdown\\ \diagdown CO - AzH\diagup\end{matrix}CO + 2\,HCl.$$

Procédé pour la production d'huiles essentielles faciles à émulsionner et solubles dans l'eau. Gesellschaft zur Verwerthung der Bolegschen wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, à Berlin. — (Br. allemand 146976, du 6 juin 1899.)

Les huiles essentielles éventuellement soumises à un traitement préalable par la soude caustique et l'air comprimé ou l'ozone, soit les principes actifs qu'elles renferment, sont mêlées à la température de 50 à 70° avec les mélanges d'huiles minérales et d'huiles de résines obtenus suivant le brevet 122451. Les mélanges sont traités par l'air sous pression et lentement refroidis.

Procédé pour rendre inodores les huiles de goudron et les huiles minérales. Rütgers Werke, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 147163, du 28 septembre 1902.)

On traite les huiles de goudron ou les huiles minérales par des aldéhydes ou des cétones, en particulier par l'aldéhyde formique, à chaud, en présence d'un acide ou d'un alcali, et on fait passer dans le mélange un courant de vapeur.

Procédé pour obtenir à l'état solide les substances bactéricides obtenues en solution au moyen de liquides provenant de cultures de bactéries. D[r] Rudolf Emmerlich, à Munich. — (Br. allemand 147615, du 14 mars 1899.)

Les liquides renfermant les substances bactéricides sont additionnés de dextrine et précipités par l'alcool. La dextrine protègerait les principes actifs contre l'oxydation et favoriserait leur conservation pendant des années.

Procédé pour la production d'un sérum thérapeutique. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 147470, du 22 novembre 1902.)

Des vaches phtisiques sont traitées par le cinnamate de soude en injection intraveineuse jusqu'à ce qu'elles supportent l'essai à la tuberculine et augmentent de poids. Le sérum de ces vaches possèderait des propriétés antituberculeuses, mais à la condition que les malades soient traitées par le cinnamate de soude en même temps que par ce sérum.

Procédé pour transformer en composés cristallins et solubles dans l'eau les éthers amidocarbonés aromatiques. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 147580, du 1[er] février 1903.)

On fait agir les chlorhydrates des éthers amidobenzoïques libres sur les sels des acides benzylsulfoniques ou les éthers amidobenzoïques libres sur l'acide benzylsulfonique libre, avec ou sans emploi de dissolvant. Les produits obtenus exercent en injection sous-cutanée une action anesthésique.

Procédé pour la production d'oxydiaryles sulfurés. Farbwerke, anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 147634, du 25 novembre 1902.)

On obtient des oxydiaryles sulfurés en faisant chauffer à 150° les acides sulfoniques de la série benzénique avec des phénols ou des acides phénolcarboniques C'est ainsi que l'acide benzène sulfinique se combine au phénol d'après l'équation suivante :

$$2\,C^6H^5.\,SO^2H + C^6H^5.\,OH = C^6H^5.\,S.\,C^6H^4.\,OH + C^6H^5.\,SO^3H + H^2O.$$

Les nouveaux produits sont destinés à l'usage médical.

Procédé pour la production de composés d'éthers amidocarboniques aromatiques et d'acides phénylsufoniques. D[r] Eduard Rötsert, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 147790, du 4 juin 1902.)

Ces composés, qui ont des propriétés anesthésiantes, s'obtiennent en faisant agir l'éther p-amidobenzoïque sur l'acide phénolsulfonique à l'état libre ou à l'état de sels.

PHOTOGRAPHIE

Procédé de reproduction photographique. Ernst Ortmann, à Detroit, Mich. — (Br. américain 744223. — 21 juin 1901. — 17 novembre 1903.)

Une plaque recouverte d'une émulsion sensible est plongée dans une solution de bichromate, on sèche et expose. Par un lavage à l'eau on enlève le bichromate dans la gélatine qui n'a pas été insolubilisée, on développe et fixe. Le développement ne s'effectue pas dans les parties insolubilisées.

Plaques isochromatiques. L. Smith, à Londres. — (Br. américain 746594. — 4 mars. — 8 décembre 1903.)

Ces plaques sont formées de couches sensibles superposées, renfermant des quantités croissantes de tétraiodure de fluorescéine.

Obtention d'une image photographique. P. G. Frauenfelder, à New-York. — (Br. américain 747961. — 13 octobre 1900. — 29 décembre 1903.)

Dans ce procédé, les rayons lumineux émanant de l'objet à photographier reviennent décomposés et après une classification, suivant les couleurs du spectre, on ferait agir les groupes les uns après les autres sur la plaque sensible. On peut supprimer certains rayons si on le désire et faire aussi passer les groupes à travers des milieux de densité pouvant varier suivant la puissance rétinique des rayons lumineux.

Pellicule photographique. E. F. Beckwith, à Ionia Mich. — (Br. américain 749893. — 13 mai 1903. — 19 janvier 1904.)

On revendique dans ce brevet une couche photographique présentant une inégale sensibilité.

Procédé de traitement des épreuves photographiques. Thomas Baker, à Melbourne (Australie). — (Br. américain 750014. — 21 novembre 1902. — 19 janvier 1904.)

Avant le fixage, les épreuves sont traitées par une solution de sel marin et de sulfate d'alumine pour rendre insolubles les sels solubles d'argent.

CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production de plaques de plâtre poreuses. Hans Schäffer, Dr Fritz Frank et Dr Edouard Marckwald, à Berlin. — (Br. allemand 144141, du 6 juillet 1902.)

Le plâtre est additionné de bicarbonate de soude ou de carbonate d'ammoniaque. L'acide carbonique qui se dégage par suite de la double décomposition entre le sulfate de chaux et le bicarbonate de soude ou le carbonate d'ammoniaque, rend la masse poreuse.

Procédé pour la production de corps poreux en ciment. Dr. Karl Ochs, à Worms. — (Br. allemand 143591, du 15 novembre 1901.)

La poudre de ciment sèche ou presque sèche est introduite dans des moules, légèrement pressée et exposée à l'action d'une atmosphère humide.

Procédé pour la production d'un ciment résistant à l'action de l'eau de mer au moyen de chaux, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, etc. Friedrich Krupp Grusonwerk, à Magdebourg-Buckau. — (Br. allemand 143604, du 12 février 1901.)

Pour la fabrication de ce ciment, on emploie des minerais oxydiques ou des résidus de minerais de chrome, conjointement avec des chaux siliceuses.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen de béton de ciment et de fer pulvérisé. Deutsche Kunstwerke Bauer et Cie, à Berlin. — (Br. allemand 143708, du 10 avril 1900.)

On confère à ces pierres artificielles une action désinfectante en ajoutant de l'essence de térébenthine à la masse formée avec du béton de ciment et de fer en poudre.

Procédé pour éliminer le carbonate de soude de la masse d'amiante traitée par le silicate de soude et le bicarbonate de soude ou l'acide carbonique. The British Uralite Co Limited, à Londres. — (Br. allemand 143880, du 30 janvier 1903.)

La masse d'amiante traitée par le silicate de soude et le bicarbonate de soude ou l'acide carbonique, est immergée dans une solution de chlorure de calcium, lentement séchée, de nouveau immergée et séchée et finalement calcinée.

Procédé pour la production d'un mortier au moyen de chaux éteinte et d'argile calcinée en poudre. Hermann Seifert, à Bochum (Westphalie). — (Br. allemand 143900, du 26 février 1902.)

Pour produire ce mortier, on emploie la poudre d'argile poreuse, obtenue par calcination d'une argile contenant des matières organiques.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen de schistes. Gustaf. Carl Frederik Boivie, à Ragnhildsborg, Södertjele (Suède). — (Br. allemand 144284, du 6 février 1901.)

Le schiste, finement pulvérisé, surtout le schiste siliceux, est traité par l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique étendu, pressé dans des moules et durci à la vapeur.

Procédé pour la production d'une masse au moyen de goudron et de matériaux de remplissage. Karl Rubitschung, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 144352, du 25 mai 1902.)

Cette masse qui peut être transformée par l'emploi de la chaleur et de la pression en pierres artificielles, pavages, etc., s'obtient par refroidissement rapide d'un mélange chaud de goudron et de matériaux de remplissage.

Procédé pour la production de corps solides au moyen de goudron et de matériaux de remplissage. Karl Rubitschung, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 144457, du 25 mai 1902.)

De la pierre finement divisée est chauffée à 180° et mélangée avec du goudron chauffé à 150° dans des proportions définies.

Procédé pour la production d'un asphalte résistant aux intempéries. Michael Kettr. et Emile Kollner, à Leipsick. — (Br. allemand 144520, du 28 août 1902.)

L'asphalte est additionné de glycérine et de plomb.

Procédé pour la production d'objets réfractaires par fusion d'oxydes ou de mélanges d'oxydes peu fusibles. Ernest Ruhstrat, à Göttingen. — (Br. allemand 144913, du 28 novembre 1902.)

Dans un moule, on place du charbon ou du graphite, etc., auquel on donne la forme voulue et on l'entoure du mélange d'oxydes qu'il s'agit de fondre.

Procédé pour la production de blocs faciles à scinder au moyen d'une masse à pierre artificielle. Karl Schwarz, à Berlin. — (Br. allemand 144914, du 11 décembre 1902.)

Lorsqu'on presse la masse dans les moules, on a le soin de bien lisser les surfaces destinées à devenir les surfaces de clivage.

Procédé pour la production de pierres calcaires, etc., armées. Ad. Seigle, à Lyon-Monplaisir. — (Br. allemand 145034, du 12 août 1902.)

Les armatures de fer sont soumises à une oxydation autant que possible uniforme, avant d'être incorporées dans la masse.

Procédé pour la production de ciment. Gustave Geissler, à Grätz. — (Br. allemand 145337, du 13 janvier 1903.)

Le procédé connu qui consiste à faire fondre les matières premières et à granuler la masse fondue est perfectionné en ce sens que, pendant la fusion, on fait arriver dans la masse un courant d'oxygène autant que possible pur.

Procédé pour conserver le béton de ciment préparé. Jürgen Heinrich Magens, à Hambourg. — (Br. allemand 146243, du 10 janvier 1903.)

Aussitôt après avoir été mélangée, la masse est congelée et conservée dans cet état.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen de verre liquide et de matériaux de remplissage. Friedrich Krüger et Johann Denkelmann, à Berlin. — (Br. allemand 146244, du 12 févier 1903.)

Un minéral à base de silicate de magnésie est introduit dans du verre liquide fondu, le mélange est pressé dans des moules et calciné.

Procédé pour la production de plaques en asphalte, ciment et plâtre munies d'une couche d'asphalte qui permet de les séparer les unes des autres. Ernst Roehming, à Halle. (Br. allemand 146289, du 21 février 1902.)

Les plaques enduites d'asphalte sont placées les unes sur les autres et comprimées.

Procédé pour la production de plaques poreuses en plâtre pour filtres. Hans Schäffer Dr Fritz Frank et de Eduard Marckwald, à Berlin. — (Br. allemand 146492, du 6 juin 1902.)

A la masse de plâtre poreux, on ajoute des agents oxydants, permanganate de potasse, etc., qui exercent une action purifiante sur les matériaux à filtres.

Production de ciment. H. Passov, à Hambourg. — (Br. anglais 18953, du 28 août 1902.)

Le ciment est obtenu en mélangeant parties égales de scorie vitreuse et de scorie spongieuse réduites en poudre fine. Pour rendre vitreuse la scorie, on la traite par un courant d'air à l'état fondu et on refroidit rapidement la masse fondue. On peut aussi granuler la scorie fondue dans l'eau et la sécher ensuite à 200°. La scorie spongieuse s'obtient en laissant refroidir lentement la scorie traitée à l'état fondu par un courant d'air. Au mélange de deux scories, on peut ajouter 10 $^0/_0$ de ciment de Portland ou de la chaux pour porter la teneur totale en chaux à 37 $^0/_0$.

Production de ciment de Portland blanc. W. U. Martin, à Londres. — (Br. anglais 12762, du 4 juin 1902.)

On obtient un ciment blanc et dur en mélangeant 1 partie de kaolin blanc et exempt de fer, et 3 à 5 parties de craie pure et ajoutant au mélange 2 à 5 $^0/_0$ de son poids de plâtre ou 3 à 5 $^0/_0$ de son poids de chlorure de magnésium.

RÉSINES. — CAOUTCHOUC. — CELLULOIDE. — VERNIS

Procédé pour la production de celulloïde. Dr. J. R. Goldsmith et British xylonite Company, à Londres. — (Br. allemand 139738, du 14 décembre 1901.)

Le camphre contenu dans le celluloïde ordinaire est remplacé entièrement ou en partie par les éthers neutres ou acides de l'acide sébacique.

Procédé pour la vulcanisation à froid des objets en caoutchouc. Friedrich Voegel, à Altötting (Bavière). — (Br. allemand 139829, du 19 juin 1901.)

Les objets à vulcaniser sont traités par une solution de chlorure de soufre dans des huiles minérales légères, mais peu volatiles et dont la densité varie de 0,835 à 0,85.

Procédé pour la production de celluloïde. H. C. Franquet, à Paris. — (Br. allemand 139905, du 23 févier 1902 ; addition au brevet 138783, du 25 juillet 1901.)

La caséine ajoutée au mélange de nitrocellulose et de camphre peut être remplacée par des caséinates insolubles.

Procédé pour la production d'un succédané de la poix, etc. Dr Ernst Trainer, à Bochum. — (Br. allemand 137001, du 26 octobre 1901 ; addition au brevet 134109, du 28 août 1901.)

A la place des matériaux indiqués dans le brevet principal, houille, houille brune, bois, etc., on peut utiliser les hydrates de carbone, la gélatine, les matières albuminoïdes, les corps gras ou les mélanges de ces corps avec du goudron. Le tout est chauffé sous pression.

Procédé pour la production d'un succédané de l'huile de lin cuite. Dr. J. Kertkorn, à Berlin. (Br. allemand 137306, du 27 mars 1902 ; addition au brevet 129809, du 12 décembre 1900.)

D'après le procédé décrit dans le brevet principal, le succédané en question s'obtient en soumettant à la congélation les huiles de poisson. Le même procédé est appliqué à des huiles végétales que l'on débarrasse de cette manière des parties constitutives solides.

Procédé pour la production d'une masse plastique et imperméable qui se prête à l'imperméabilisation des tissus. Hansel Frères, à Bärn (Mähren). — (Br. allemand 137216, du 4 janvier 1900.)

Le procédé consiste à mélanger du caoutchouc, de la gutta-percha, du balata, etc., avec des savons insolubles préparés au moyen de corps gras élaïdinés ou non élaïdinés.

Procédé pour la production d'une feuille de caoutchouc sans couture. Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken, Harburg (Vienne), anciennement Menier-J.-R. Reithoffer, à Wimpassing (Schwarzthal). — (Br. allemand 137217, du 6 avril 1902.)

Les objets sont immergés dans une solution de caoutchouc et placés ensuite dans une position telle que la solution qui s'écoule puisse s'accumuler dans les angles et renforcer les joints.

Procédé pour la production d'un fixatif. Micheli et Cie, à Vicenza (Italie). — (Br. allemand 140579, du 17 septembre 1901.)

Ce fixatif s'obtient en faisant dissoudre de la résine de Damar ou du caoutchouc dans de la benzine ou du chloroforme et ajoutant à cette solution du verre soluble qui reste suspendu dans la solution. A l'aide du produit ainsi obtenu, on fixe toutes sortes de dessins.

Mastic séchant rapidement et remplaçant la couche de peinture de fond. Johann Senft, à Vienne. — (Br. allemand 141797, du 25 février 1902.)

Ce mastic est formé en broyant à consistance pâteuse les produits suivants : blanc de plomb, 25 $^0/_0$; oxyde d'argent, 12.5 $^0/_0$; vernis à polir, 3,75 $^0/_0$; gélatine, 7,5 $^0/_0$; essence de térébenthine, 2,5 $^0/_0$; verre soluble, 2 5 $^0/_0$; siccatif, 10 $^0/_0$; craie, 15 $^0/_0$; eau, 21,25 $^0/_0$. Par vernis à polir, il faut entendre un vernis fait au moyen de résines fossiles, d'huile de lin et d'essence de térébenthine.

Procédé pour décolorer les résines. Fritz Arledter, à Harburg. — (Br. allemand 142459, du 20 décembre 1900.)

Pour décolorer les résines, on les traite en vase clos et à une température ne dépassant pas 200°, par une faible quantité d'alcali. Après ou pendant le traitement, on fait arriver un courant de vapeur pour décomposer les savons de résine formés. Les matières colorantes des résines se dissolvent dans la lessive formée qui se laisse facilement éliminer.

Procédé pour la production d'un enduit protecteur contenant du soufre et composé d'huile siccative et de résine. Fr. Heinrich Spatz et Cie, Chemische Fabrik, à Berlin. — (Br. allemand 143410, du 27 novembre 1901.)

A un mélange d'huile siccative et de résine, on ajoute du bleu d'outre-mer et on chauffe la masse jusqu'à ce qu'elle cesse de se boursoufler. L'outre-mer peut en partie être remplacé par du soufre.

Procédé pour la production de masses ayant les propriétés du celluloïde. Dr Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 144648, 26 octobre 1902 ; addition au brevet 128120, du 21 mars 1901.)

Les éthers phénoliques de l'acide phosphorique, dont l'emploi a été spécifié dans le brevet 128120, sont remplacés par les anilides des éthers diphényl, dicrésyl ou dinaphtylphosphoriques.

Procédé pour la production de masses ayant la consistance de la corne. Dr Leonhardt Lederer, à Sulzbach (Allemagne). — (Br. allemand 145106, du 28 février 1902.)

On fait agir le dérivé acétylé de la cellulose à froid ou à chaud, avec ou sans emploi de pression, sur les phénols mono ou polybasiques ou sur les dérivés substitués de ceux-ci.

Procédé et appareil pour la vulcanisation d'objets en caoutchouc. B. W. Wittenberg, Erwin Bruck et Erwin Koch, à Riga (Russie). — (Br. allemand 145248, du 24 avril 1902.)

Les objets en caoutchouc sont d'abord soumis au vide, pour produire des pores, ensuite à une forte pression, ce qui rend lisse la surface de ces objets poreux.

L'opération se fait dans deux récipients reliés entre eux de façon à ce que l'augmentation de la pression dans l'un ait pour corollaire la diminution de la pression dans l'autre.

Régénération du vieux caoutchouc et traitement du caoutchouc vulcanisé détérioré et de la gutta-percha. P.-H.-J. Chautard et H. Kessler, à Paris. — (Br. anglais 8084, du 7 avril 1902.)

Le vieux caoutchouc, etc., est mélangé avec 5 fois son poids de phénol du commerce, et le mélange est bouilli dans le vide jusqu'à complète dissolution. L'appareil dans lequel se fait l'opération est muni d'un réfrigérant à reflux ; la température est d'environ 100°.

Une partie de soufre se dégage à l'état gazeux, le restant peut être éliminé de la solution au moyen d'acétate de plomb en poudre.

Le caoutchouc régénéré est précipité de la solution phénolique par l'addition d'un liquide qui dissout le phénol.

Dévulcanisation du caoutchouc. O.-J.-J. Duwez, à Enghien (Belgique). — (Br. anglais du 5 mars 1901.)

Les débris de caoutchouc sont bouillis avec de l'eau et de la chaux calcinée à très haute température. Le ciment ou autres matériaux contenant de la chaux et préalablement calcinés à une température très élevée, peuvent être employés à la place de la chaux. Le mélange peut être additionné de sucre, de

sels de plomb, de baryte, de glycérine, d'alcalis caustiques ou de carbonates. Le caoutchouc régénéré est lavé et traité ultérieurement comme le caoutchouc frais. La chaux préalablement calcinée à très haute température, formerait avec le soufre un sulfate acide soluble.

Production d'un vernis. G. W. Flather, à Washington. — (Br. anglais 2842, du 9 février 1901.)
Un vernis qui résiste bien à l'action de l'air atmosphérique, de l'ammoniaque et de certains acides, s'obtient en faisant dissoudre du succin dans de l'huile de lin à une température qui s'élève graduellement au-dessus de 700° F. (389° C.). La solution refroidie est étendue d'essence de térébenthine.

Production de vernis de couleur. Farbenfabriken, anciennement Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. anglais 5167, du 11 mars 1901.)
On mélange de l'hydrate d'aluminium, de zinc, de plomb ou d'une terre alcaline avec une solution d'une matière colorante nitrée, azoïque, acide ou résorcinique.

Durcissement de la colophane ou d'autres résines tendres. Elektricitäts-Actiengesellschaft, anciennement Schuckert et Cie, à Nüremberg. — (Br. anglais 7625, du 13 avril 1901.)
La colophane ou autres résines tendres sont durcies en faisant passer un courant d'air ou d'oxygène dans la résine fondue avec ou sans addition d'huiles siccatives, avec ou sans addition d'agents oxydants ou siccatifs. Les résines durcies sont employées pour fabriquer des vernis. L'opération peut être accélérée par la chaleur et effectuée sous pression.

Procédé pour la récupération du caoutchouc pur des objets en caoutchouc vulcanisé. J. Landin, à Stockholm. — (Br. suédois 14138, du 11 septembre 1900.)
Les objets en caoutchouc vulcanisé sont coupés en petits morceaux et traités par des hydrocarbures fondus. Après refroidissement, les hydrocarbures sont éliminés au moyen d'alcool contenant un alcali.

Production d'une matière imperméable au moyen de laine. Kingscote. — (Privilège russe 6100, du 30 novembre 1901.)
La laine est d'abord transformée en feutre, tannée au moyen d'écorce tannante ou d'un sel de chrome et traitée ensuite par une huile nitrée ou une solution de nitrocellulose ou encore par un mélange d'huile de ricin et d'une solution acétonique de nitrocellulose.

Composition pour enlever la peinture et le vernis. Ch. L. Beck, à Towanda Pa. — (Br. américain 743427. — 23 juillet. — 10 novembre 1903.)
On mélange avec de l'eau 5 parties de chaux, 1 partie de carbonate de sodium et 1 partie de sel.

Obtention d'un pigment blanc. W. G. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 743802. — 30 janvier. — 10 novembre 1903.)
Ce brevet qui ne comprend pas moins de 18 revendications peut se résumer ainsi : On fait un mélange d'oxyde de baryum hydraté, de chlorure de baryum, de carbonate de sodium et de sulfate d'aluminium et on recueille le précipité formé.
L'addition de sulfure de baryum est également mentionnée.

Obtention d'huile-vernis. W. Traine, à Wiesbaden. — (Br. américain 744263. — 3 février. — 17 novembre 1903.)
Les huiles grasses sont mélangées à un siccatif, de la résine et de l'huile de résine et un oxyde métallique et de la naphtaline.

Obtention de vernis. W. T. Scheele, à Baltimore. — (Br. américain 744413. — 16 février. — 17 novembre 1903.)
On obtient des solutions de gommes en soumettant, à une température de 60 à 65° Fahr, des gommes divisées à l'action d'une acétone ayant un point d'ébullition situé entre 80 et 227° C.

Substance ressemblant au caoutchouc. Dupont-Franklin, à New-York. — (Br. américain 746688 et 746689. — 13 mai. — 15 décembre 1903.)
On mélange des solutions alcooliques de goudron et d'acide borique et on porte à l'ébullition en faisant passer un courant d'oxygène.

Mélange pour enlever le vernis. T. M. Stack, à New-Milford Conn. — (Br. américain 747898. — 18 avril. — 22 décembre 1903.)
Mélange renfermant de l'acétate d'amyle, de l'alcool, de l'acétone, de la benzine et des éthers de pétrole.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé pour la production d'électricité au moyen de piles à gaz. Ewald Rasch, à Potsdam. — (Br. allemand 143423, du 23 décembre 1900.)
Les gaz de réduction ou d'oxydation qui se trouvent sous pression relativement élevée sont amenés dans l'électrolyte, à travers des parois chauffées, faites avec des conducteurs de deuxième classe. L'électrolyte peut être formé par des conducteurs, soit des flammes conductrices. (?)

Procédé pour augmenter la conductibilité de la masse active des électrodes composées, soit de la masse dépolarisante des éléments primaires. R. de Grätzel, à Hanovre. — (Br. allemand 144209, du 12 février 1903.)
Pour augmenter la conductibilité de la masse active, on y incorpore du ferrosilicium renfermant de 25 à 60 % de silicium.

Procédé pour la production d'une masse active pour électrodes de plomb. The Albion Battery Company, Limited, à Londres. — (Br. allemand 144492, du 10 janvier 1902.)

Les oxydes de plomb sont traités par une solution de bitume (de préférence, de bitume de Trinidad) dans un hydrocarbure à point d'ébullition peu élevé, avec addition d'alcool et d'acide sulfurique étendu. Après dessiccation de la pâte, on obtient une masse cohérente qui est durcie comme à l'ordinaire dans l'acide sulfurique.

Procédé pour la fabrication électrolytique des chlorates. The National Electrolytic Company, à Niagara-Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 144109, du 8 janvier 1901.)

En employant une densité de courant qui développe la température nécessaire pour la production des hypochlorites, on fait circuler la lessive de chlorure de sodium dans des cellules exemptes de diaphragmes, avec une vitesse réglée de manière à ce que, d'une part, la température requise reste à peu près constante, d'autre part, à ce que la solution qui s'écoule ne renferme pas plus de 3 % de chlorate.

Procédé et appareil pour l'électrolyse des chlorures alcalins. H. Cuénod et Ch. Fournier, à Genève. — (Br. allemand 144392, du 22 décembre 1901.)

Le procédé a pour objet l'électrolyse des chlorures alcalins en vue de l'obtention de chlore et d'alcali sous formation concomitante de composés oxygénés du chlore et est basé sur l'emploi de trois cellules alimentées séparément. La cellule placée entre la cellule cathodique et la cellule anodique reçoit un peroxyde métallique et le niveau de l'électrolyte dans cette cellule est réglé par rapport à ceux des cellules voisines, de manière à ce que le liquide cathodique et le liquide anodique entrent par osmose dans la cellule du milieu pour y régénérer l'électrolyte. Il y a avantage à chauffer le contenu de cette cellule. On peut réaliser ce procédé en faisant circuler le liquide cathodique à travers plusieurs cellules séparées, de façon à ce que la différence entre la pression externe et la pression interne des liquides augmente avec la teneur en soude caustique de ceux-ci.

Procédé de traitement préalable des objets métalliques pour la reproduction galvanoplastique dans des électrolytes chauds. Dr G. Langebein et Cie, à Leipzick. — (Br. allemand 144549, du 25 février 1903.)

Les objets sont recouverts — à l'exception de la surface à reproduire — de plâtre ou d'une masse durcissante faite avec du verre soluble et de l'amiante en vue d'empêcher le métal de se déposer sur les surfaces à isoler.

Cellule électrolytique avec électrode en aluminium. Grisson et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 144798, du 18 avril 1902.)

L'électrode en aluminium est disposée de façon à éviter les surfaces perpendiculaires actives. De cette manière, les bulles de gaz qui se forment sur les parties déformées de l'électrode par le passage du courant ne peuvent pas se dégager aussitôt formées et retardent le courant au point de permettre la reconstitution des portions déformées.

Procédé pour la production d'une masse isolatrice. B. Kararesdine, à Paris. — (Br. allemand 145250, du 25 septembre 1901.)

On fait chauffer des résines, à la température de 250 à 300°, avec 15 à 40 % de soufre, on remue le mélange en continuant de chauffer et on y incorpore 25 à 70 % d'amiante finement divisée, du sable ou de la pierre ponce. On élève alors la température à 400°, on laisse refroidir la masse et on la presse dans des moules tant qu'elle est encore pâteuse.

Procédé pour la production de masses isolatrices pour usage électrochimique. Siemens et Halske, à Berlin. — (Br. allemand 147688, du 12 janvier 1902.)

Les sels d'acides gras saturés sont mélangés avec du caoutchouc seuls ou avec d'autres matières qui ne renferment cependant pas d'acides gras non saturés, et le mélange est vulcanisé.

Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les objets conducteurs ou pour transporter les métaux au moyen de l'arc électrique. Fabrique Hugo Bremer, à Reiheim s/Ruhr. — (Br. allemand 147378, du 7 novembre 1901 ; addition au brevet 139594, du 1er juin 1901.)

D'après le procédé décrit dans le brevet 139594, les objets conducteurs sont recouverts d'un enduit métallique en faisant jaillir un arc électrique entre le métal à transporter et l'objet à recouvrir. Le perfectionnement apporté à ce procédé consiste à mettre en contact intime le métal et l'objet, de manière à obtenir sur la surface de contact un dépôt métallique homogène.

Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les tissus non métalliques par voie galvanique. John Andrens Daly, à Washington. — (Br. allemand 147340, du 5 mars 1902.)

Les tissus sont rendus conducteurs de l'électricité et immergés dans un bain galvanique. Dès qu'il s'est formé une couche métallique sur les tissus, ceux-ci sont retirés du bain, vigoureusement frottés avec des brosses dures ou passés au rouleau.

Procédé pour l'électroyse de solution de sels alcalins avec emploi de mercure comme cathode. Dr L. Gurwitch, à Kiev. — (Br. allemand 145749, du 9 septembre 1902.)

Sur une plaque de fer muni de rainures étroites et placé verticalement ou dans une position inclinée, on laisse couler du mercure en courant continu. Le tout est employé comme cathode dans l'électrolyse des sels alcalins.

Procédé pour la production électrolytique de permanganates de métaux acalino-terreux et de métaux lourds. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Francfort s/M. — (Br. allemand 145368, du 29 novembre 1901.)

On obtient des permanganates de métaux alcalino-terreux ou lourds en soumettant à l'action du cou-

rant électrique une solution de permanganate ou de manganate alcalin en présence d'un oxyde ou d'un chlorure d'un autre métal. Il se produit en même temps de l'alcali caustique, de l'hydrogène et de l'oxygène ou du chlore.

Production d'enduits métalliques radioactifs. Fabrik chemischer Präparate de Richard Stahmer, anciennement Stahmer, Noak et Cie, à Hambourg (Br. anglais 20922, du 25 septembre 1902.)

Les solutions de pechblende ou de résidus de pechblende contenant du bismuth radioactif sont soumises à l'électrolyse avec cathode de bismuth. On peut aussi introduire une lame de bismuth métallique dans la solution contenant le métal radioactif, ce qui a pour résultat de précipiter celui-ci sur le bismuth.

Production de sodium métallique. T. Ewan, à Glasgow. — (Br. anglais 14739, du 2 juillet 1902.)

Dans l'électrolyse de la soude caustique fondue en vue de l'obtention de sodium métallique, il convient d'employer un diaphragme poreux produit au moyen d'aluminate de soude ou d'oxyde d'aluminium seuls ou additionnés d'autres matériaux. Pour éliminer l'eau qui se forme autour de l'anode, on insuffle un courant d'air ou d'un autre gaz dans l'espace anodique.

Procédé pour la production du zinc, du carbure de calcium et du sulfure de carbone. O. W Brown et W. Oesterle, à Marion Ind. — (Br. américain 742830. — 14 mai. — 3 novembre 1903.)

On mélange 2 molécules de blende, 7 molécules de carbone et 2 molécules de chaux et on chauffe au four électrique il se forme du zinc, du carbure de calcium et du sulfure de carbone.

Procédés et appareil électrolytiques. Edouar Hannon, à Bruxelles. (Br. américain 742863-742864-742865. — 4 août 1898. — 3 novembre 1902, cédés à The Solvay Process C°, à Syracuse N. Y.

Substance isolante. J. T. Pratt, à Westbrook-Me. — (Br. américain 743031. — 24 janvier 1903. — 3 novembre 1903.)

On mélange de la pulpe de cuir et de la pulpe de bois et on imprègne avec de la résine minérale de la poix et de l'alun.

Substance isolante. C. Jung et A. Kittel, à Vienne. — (Br. américain 742997. — 21 avril 1900. — 3 novembre 1903.)

A de la caséine en pâte on ajoute de l'huile, de la gomme (caoutchouc ?) de la résine, une matière colorante, puis on moule, sèche et vulcanise au moyen de soufre.

Procédé pour déposer une couche métallique sur des pièces métalliques. André Darlay, à Paris. — (Br. américain 744170. — 26 août. — 17 novembre 1903.)

Les pièces à recouvrir sont amenées en contact avec de l'aluminium métallique, dans un bain renfermant du chlorure d'ammonium, le chlorure de métal à déposer, un grand excès de pyrophosphate alcalin et du carbonate d'ammonium.

Procédé d'obtention d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux. Harrison Brothers et C°, Philadelphie. — (Br. américain 744920. — 2 février. — 24 novembre 1903.)

On électrolyse une solution de sulfure de baryum en se servant d'une mode constituée par du fer finement divisé.

Procédé pour la production de conducteurs électriques. V. N. A. Löwenthal, à Stockholm. — (Br. suédois 16389, du 11 juillet 1902.)

Le procédé consiste à recouvrir du charbon d'un enduit métallique et à comprimer la masse à chaud.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Procédé pour la production de fer au four électrique. Henri Harmet, à Saint-Etienne, France. — (Br. allemand 143111, du 16 octobre 1901.)

Le minerai de fer et l'agent réducteur sont introduits séparément dans le four, de façon à ce que le fer fondu et les scories aient à traverser nne couche de coke incondescent.

Procédé pour la production de ferro-silicium avec obtention concomitante d'oxydes alcalins et alcalino-terreux. Gustave Gin, à Paris. — (Br. allemand 143506, du 8 mars 1902.)

On fait fondre au four électrique un mélange d'oxyde de fer ou de fer métallique, de silicate alcalin ou alcalino-terreux et de charbon.

Il se forme du siliciure de fer à côté d'un oxyde alcalin. Exemple :

$$BaSiO^3 + Fe^2O^3 + 5\,C = Fe^2Si + BaO + 5\,CO.$$

Procédé pour la production directe de fer ou d'acier au four électrique au moyen de minerais ferrugineux. Henri Harmet, à Saint-Etienne, Loire. — (Br. allemand 142965, du 25 août 1901.)

Les gaz réducteurs chauds agissent sur le minerai porté à haute température au moyen d'un courant électrique.

Bronze manganèse-aluminium. Isabellen-Hütte, à Dillenburg. — (Br. allemand 144340, du 2 juillet 1902.)

On ajoute au bronze de l'aluminium en proportion équivalente à la moitié de sa teneur en manganèse (10 %). Par l'addition d'autres métaux (plomb, étain, nickel), les propriétés physiques de ces alliages peuvent être considérablement améliorées.

Procédé pour la production d'alliages de manganèse susceptibles d'être magnétisés. Isabellen-Hütte, à Dillenburg, Hesse-Nassau. — (Br. allemand du 2 juillet 1902.)

Au manganèse métallique ou à ses alliages, on incorpore de l'aluminium, de l'étain, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth ou du bore dans des proportions s'élevant à 3 % au moins. La teneur en manganèse de l'alliage doit être d'au moins 9 %.

Procédé pour l'obtention électrolytique de métaux, notamment de cuivre et de zinc, au moyen d'anodes insolubles. Dr Stanislas Lasczynski, à Médzianka, Pologne Russe. — (Br. allemand 144282, du 7 septembre 1902.)

Pour empêcher l'oxydation anodique des cations et éviter l'emploi de diaphragmes, les anodes insolubles sont entourés de substances poreuses ou de tissus, dont l'épaisseur est en raison inverse de la densité du courant employé.

Procédé pour la production électrolytique de calcium métallique. Dr Wilhelm Borchers et Lorenz Stocken, à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 144667, du 1er juillet 1902.)

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse du chlorure de calcium maintenu fondu électriquement, en se servant d'une petite cathode et d'une grande anode, le calcium se dépose tant que la température de la cathode n'atteint pas le point de fusion du calcium. Avant d'être retiré le calcium spongieux peut être comprimé au sein de la masse en fusion.

Procédé pour la production d'alliages calcium-aluminium avec teneur élevée en calcium. Les Etablissements Poulenc frères, à Paris, et Maurice Meslans, à Ablon. — (Br. allemand 144777, du 18 janvier 1902.)

Le procédé est basé sur le fait que le calcium se combine en toute proportion à l'aluminium lorsque celui-ci est employé à l'état fondu comme cathode dans l'électrolyse d'un sel de calcium.

De cette manière, on peut obtenir des alliages qui renferment jusqu'à 97 % de calcium et qui possèdent essentiellement les propriétés de ce métal.

Procédé pour tremper superficiellement le fer. Johannes Heinrich Knigge et Johann Peter van Holt, à Homberg s/R. — (Br. allemand 144810, du 18 août 1901.)

Les pièces de fer sont calcinées dans des poudres à tremper renfermant des composés organiques azotés à haute teneur en cendre fusible ; comme, par exemple, le ferrocyanure de potassium, le cyanure de potassium, etc.

Les poudres à tremper sont additionnées de phosphore qui facilite la pénétration du carbone dans le fer.

Procédé pour l'extraction électrolytique des métaux de leurs minerais avec emploi de diaphragmes qui se laissent traverser facilement et de sels d'ammonium comme électrolyte. Hans Albert Frasch, à Hamilton, Canada. — (Br. allemand 144991, du 18 décembre 1900.)

La solution neutre de sel métallique qui se forme à l'anode est conduite dans l'espace cathodique où le métal se dépose à la cathode avec régénération de l'électrolyte. Celui-ci est renvoyé dans l'espace anodique. La séparation du métal s'effectue ainsi par décomposition et régénération continues de l'électrolyte. Il convient de recouvrir d'une couche de silice, faisant fonction de diaphragme, le minerai qui se trouve au fond du récipient.

Procédé pour la production de sulfate de cuivre au moyen de minerais sulfurés. Gustave Gin et Société anonyme « La métallurgie nouvelle », à Paris. — (Br. allemand 144992, du 21 mars 1902.)

Les minerais sont d'abord soumis à un grillage oxydant et ensuite sulfatés pendant le refroidissement par un mélange d'anhydride sulfureux et d'air. Il importe de ne pas laisser descendre, pendant cette opération, la température au-dessus de 500°. La masse ainsi traitée fournit par lixiviation une solution qui renferme du sulfate de cuivre et du sulfate basique de fer. Cette solution est employée pour épuiser une nouvelle quantité de minerai grillé à fond, de façon à transformer la totalité du cuivre en oxyde. Le fer se précipite alors à l'état d'oxyde ferrique et l'oxyde de cuivre est transformé en même temps en sulfate.

Procédé pour recueillir au moyen d'un liquide les poussières qui se dégagent des hauts-fourneaux lors de la fusion des minerais sulfurés contenant du zinc. The Cadmium and zinc Ores Produits Syndicate Limited, à Londres. — (Br. allemand 144994, du 24 février 1903.)

Les vapeurs et poussières qui se dégagent des hauts-fourneaux lors de la fusion des minerais sulfurés contenant du zinc, sont recueillies dans une solution fortement agitée de sulfate d'ammoniaque.

Alliage pour introduire du phosphore, du manganèse et du carbone dans la fonte en vue de la production d'acier au phosphore. John Stevenson Jr. et Frank Fred. Marquard, à Sharon, Etats-Unis d'Amérique. — (Br. allemand 146205, du 25 octobre 1902.)

L'alliage renferme 68 % de manganèse, 25 % de phosphore et 5 % de carbone. Une partie du manganèse peut être remplacée par du fer.

Alliages d'aluminium. H. and. J. H. Warrington, H. Warrington and son, Stoke-on-Trent, Staffordshire. — (Br. anglais 14936, du 4 juillet 1902.)

On obtient des alliages d'aluminium et de fer en enveloppant de l'oxyde d'aluminium dans du fer à forger, portant la masse au rouge sombre et laminant comme du fer en barres. On emploie poids égaux de fer et d'alumine, mais l'on peut aussi varier le poids des composants.

Fusion du nickel. H. L. Haas, Manhattan, New-York. — (Br. anglais 19914, du 11 septembre 1902.)
On fond et raffine le nickel en le traitant dans un four à coupole. On y introduit d'abord le combustible, ensuite un mélange de nickel granulé et de combustible et finalement des couches alternantes de nickel et de combustible. Il faut faire arriver un violent courant d'air pour obtenir une haute température.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine dans le cuivre. F. Stone, Belvedere, Kent. — (Br. anglais 15222, du 8 juillet 1902.)
Le culot de cuivre est chauffé avec du fer pendant plusieurs heures à consistance pâteuse et le mélange est ensuite porté à très haute température. On laisse écouler le métal fondu, qui tient en solution l'arsenic et l'antimoine, et on le purifie ensuite par transformation en sulfure. Le culot de cuivre est alors exempt d'arsenic et d'antimoine.

Récupération de l'étain et du zinc des débris métalliques. L. Wirtz, Londres. — (Br. anglais 20496, du 19 septembre 1902.)
Les débris étamés sont introduits dans une solution d'acide chlorhydrique et les déchets de zinc sont ensuite plongés dans la solution ainsi obtenue.
L'étain se dépose sur le fer décapé en formant une couche peu adhérente et peut être purifié par distillation ou par fusion. Le chlorure de zinc est traité ultérieurement comme à l'ordinaire.

Production de phosphore. T. Parker, Wolverhampton, Staffordshire. — (Br. anglais 16862, du 30 juillet 1902.)
On extrait le phosphore du minerai de Redonda ou d'un autre phosphate d'alumine en traitant la matière première par l'acide sulfurique à chaud et décantant la solution claire, qui renferme l'acide phosphorique et le sulfate d'alumine, l'additionnant de sulfate de potasse ou d'un autre sel susceptible de former un alun et amenant à cristalliser. La liqueur-mère est mélangée avec des matériaux carbonatés, le mélange est séché et traité au four électrique en vue de la réduction et de la distillation du phosphore.

Production de sélénium. S. A. Edlund, à Stockholm. — (Br. suédois 16359, du 17 avril 1903.)
Le minerai sélénifère est pulvérisé et bouilli pendant 1 heure avec de l'acide sulfurique concentré. Le sélénium entre en solution. Après avoir été filtrée, la solution acide est traitée par l'eau et le sulfite ou le bisulfite de soude, ce qui a pour résultat de précipiter le sélénium. Si la matière première renferme une proportion trop grande de matières solubles qu'il est difficile de séparer par le filtre, on précipite le sélénium avec les corps insolubles et on le sépare ensuite par sublimation.

Composition magnétique. R. A. Hadfield à Scheffield. — (Br. américain 745829. — 12 juin. — 1er décembre 1903.)
On obtient une composition magnétique d'une grande perméabilité en formant un alliage avec un corps magnétique additionné de 1 à 5 % de silice chauffant de 900 à 1100°C. laissant refroidir, chauffant de nouveau de 700 à 850° C. et abandonnant au refroidissement lent.

Extraction des métaux de leurs minerais. E. B. Hack, à Denver, Col.— (Br. américain 745828.— 19 janvier. — 1er décembre 1903.)
Les boues renfermant des métaux précieux sont traitées par la solution de cyanure et épuisées dans des filtres-presses.

Procédé d'extraction des métaux précieux. T. J. Grier, à Lead S. D.— (Br. américain 745490.— 14 février. — 1er décembre 1903.)
On opère par déplacement avec des solutions de cyanure.

Procédé pour priver d'arsenic les fumées qui en contiennent. R. Baggaley, à Pittsbourg Pa. — (Ba. américain 746251. — 23 avril. — 8 décembre 1903.)
Les gaz ou fumées qui renferment de l'arsenic sont envoyés dans des filtres contenant un composé alcalin tel que le sulfure de calcium.

Traitement des mattes cuivreuses. R. Baggaley, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 746241. — 10 août. — 3 décembre 1903.)
On introduit dans le convertisseur un flux solide que l'on fond, puis on ajoute la matte au flux fondu.

Raffinage du cuivre. R. Baggaley, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 741246. — 28 mars. — 8 décembre 1903.)
Après avoir éliminé, par oxydation, les impuretés dans le cuivre fondu on insuffle un gaz réducteur.
Voir aussi les brevets américains n° 743235 et suivants jusqu'au n° 746261.

Carburation de l'acier. C. V. Burton, à Fulham, Angleterre. — (Br. américain 747281. — 13 juin 1902. — 8 décembre 1903.)
On fait passer dans le courant fondu un courant d'acétylène dilué avec un gaz moins explosible.

Procédé d'extraction des métaux précieux. P. Danckwardt, à Deadwood S. D. — (Br. américain 746797. — 20 juin. — 15 décembre 1903.)
Les sulfures et arséniures qui renferment du sulfure de fer sont chauffés avec un carbure en quantité suffisante pour réduire à l'état métallique les sulfures et arséniures autres que le sulfure ou arséniure de fer.

Procédé de récupération de zinc et autres métaux de leurs minerais sulfurés. P. Danchwardt, à Deadwood S. D.

On chauffe les minerais secs avec un mélange renfermant un carbure ou les matériaux pour le former et le sel d'un métal alcalin. Tout l'oxygène doit pouvoir être transformé en oxyde de carbone. On ajoute le flux approprié pour séparer la gangue et on traite au four électrique sous une couche de charbon. Les vapeurs de zinc sont condensées. Le reste de la charge est coulé. Les sulfures alcalins ou alcalino-terreux qui se sont formés sont dissous et leur solution traitée par l'acide carbonique. Le carbonate alcalin est séparé par cristallisation et l'hydrogène sulfuré qui se dégage est traité en vue de l'extraction du soufre.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. R. H. Acken, à Winthrops Harbor Ill. — (Br. américain 746773. — 11 mars 1901. — 15 décembre 1903.)

Procédé de traitement des minerais sulfurés. V. S. Sulphide Smelling Furnace C°, à Toledo, Ohio. — (Br. américain 746970. — 30 mars. — 15 décembre 1903.)

Soudure pour l'aluminium. C. Ellis et O. Flanigan, à Boston. — (Br. américain 746802. — 31 décembre 1902. — 15 décembre 1903.)

Mélange de chlorure d'argent et d'un réducteur organique tel que l'huile.

Métallurgie de l'acier. Benjamin Fallot, à Pencoyd Pa. — (Br. américain 747661 et 747662. — 14 décembre 1900 et 6 mars 1903. — 22 décembre 1903.)

Poudre chloratée. — W. M. Spore, à Argenta Illin. — (Br. américain 739356. — 29 mai. — 22 septembre 1003.)

On mélange du chlorate de potasse, de la cellulose et du blanc d'œuf.

Pyroxyline gélatinisée. Robert C. Schüpphans, à Brooklyn, N. Y. — (Br. américain 741554. — 2 juin 1896. — 16 octobre 1903.)

La pyroxyline soluble est traitée par un solvant formé par un oxyde alkylique mixte contenant un alkyl avec moins de 4 atomes de carbone et l'autre plus de 3 atomes, on peut, par exemple, se servir d'oxyde éthylisobutylique, éthylisoamylique, éthylisopropylique, propylamylique, butylamylique et propylbutylique.

Dérivé nitré. L. Eddeleann et G. A. Filiti, à Bucharest. — (Br. américain 745802. — 10 juin 1902. — 1er décembre 1903.)

Ce dérivé nitré obtenu des pétroles lourds est une substance brune, pâteuse ou solide, élastique, soluble dans l'alcool comme dans la plupart des solvants organiques, très soluble dans l'acétone. Elle se dissout dans la potasse caustique et forme des matières colorantes noires par fusion avec des sulfures alcalins.

Elle est susceptible de fournir des vernis et du celluloïde avec le fulmi-coton. Elle forme des explosifs lorsqu'elle est additionnée de composés oxydants.

Poudre sans fumée. Hudson Maxim, à Brooklyn, N. Y. — (Br. américain 748200. — 19 avril 1902. — 29 décembre 1903.)

Cette poudre est une pâte renfermant au plus 25 $^0/_0$ de trinitrocellulose précipitée et 75 $^0/_0$ au moins de pyroxyline en solution. Elle est obtenue en ajoutant une solution de trinitrocellulose dans une solution de pyroxyline dont le solvant ne dissout pas la trinitrocellulose.

Procédé de défécation des jus sucrés. J. Hignette, à Paris. — (Br. américain 638328. — 27 avril 1898. — 8 février 1903.)

Les jus chaulés sont envoyés en même temps que de l'acide carbonique dans un centrifugeur. Les boues reçoivent un traitement supplémentaire, par l'acide carbonique dans un second centrifugeur.

Procédé et appareil pour le traitement des jus sucrés. J. A. Besson, à Caen. — (Br. américain 738397 et 738398. — 31 mars 1902. — 8 septembre 1903.)

Dans l'appareil évaporatoire ou à cuire on introduit de temps à autre de petites quantités d'aluminium en poudre.

Appareil pour la carbonatation continue des jus sucrés. Léon Naudet, à Paris. — (Br. américain 739702. — 8 novembre 1902. — 22 septembre 1903).

Procédé de fabrication du sucre. M. H. Miller, à Wiarton Canada. — (Br. américain 742127. — 3 juin. — 20 octobre 1903.)

On dilue la mélasse à 10° Bé, on chauffe et électrolyse au moyen d'électrodes métalliques, on filtre et traite par l'acide sulfureux.

Appareil pour la fabrication du sucre. M. H. Miller, à Wiarton, Canada. — (Br. américain 741689. — 24 novembre 1902. — 20 octobre 1903.)

Cet appareil est l'électrolyseur qui doit être employé dans le procédé faisant l'objet du précédent brevet.

Obtention du glucose. L. Roth, à Kanth, Allemagne. — (Br. américain 745675. — 21 octobre 1901. — 1er décembre 1903.)

La cellulose est soumise en vase clos et sous pression à l'action de l'oxygène ozonisé, puis on ajoute de l'acide sulfurique tout en maintenant la pression.

Procédé de fabrication du sucre. J. O. Schweitzer, à Paris. — (Br. américain 746177. — 2 janvier 1902. — 8 décembre 1903.)

Au sortir de l'appareil à cuire, la masse cuite est additionnée d'alcool, on mélange et envoie aux centrifugeurs.

CORPS GRAS. — SAVONS. — HUILES MINÉRALES

Procédé pour récupérer les dissolvants employés pour dégraisser la laine. Emile MAERTENS, à Providence, Etats-Unis. — (Br. allemand 141595, du 15 juin 1900.)

Avant de soumettre les solutions de graisse de laine à la distillation en vue de la récupération du dissolvant, on les traite par des solutions salines contenant de l'acide libre pour faire disparaître l'émulsion.

Procédé de purification de corps gras, en particulier d'huile de noix de coco. Earl FRESENIUS, à Offenbach. — (Br. allemand 143946, du 14 août 1901,)

Les graisses et huiles sont traitées comme à l'ordinaire par des alcalis ou des terres alcalines avec addition de charbon en poudre, et le mélange ainsi obtenu est chauffé sous la pression de 1 atmosphère environ dans le but de supprimer l'émulsion de savon et de faciliter la séparation des corps gras d'avec les impuretés.

Procédé pour la purification de l'huile de ricin. Dr Wilh. MAFERT, à Berlin. — (Br. allemand 144180, du 23 avril 1902.)

L'huile est neutralisée par les alcalis en solution alcoolique, et les savons formés sont éliminés d'abord au moyen d'alcool méthylique, d'alcool éthylique ou d'acétone étendus d'eau, ensuite au moyen d'eau.

Procédé pour éliminer les portions huileuses des corps gras et des cires. HALVOR BREDA, à Berlin. — (Br. allemand 144368, du 15 juin 1902.)

Les corps gras bruts sont traités par l'acétone, la solution obtenue est filtrée et précipitée par l'eau.

Procédé pour le dédoublement des éthers gras en acides gras et alcools. VEREINIGTE CHEMISCHE ACTIEN GESELLSCHAFT, à Charlottenburg. — (Br. allemand 145413, du 22 avril 1902.)

Les éthers gras sont soumis, en présence d'acides libres, à l'action des enzymes végétaux dédoublant les corps gras. Pour la réussite du procédé, il convient d'amener préalablement à l'état d'émulsion les corps gras à dédoubler.

Procédé pour la production d'un savon gélatineux. Adolf. KLUMPP, à Lippstadt. — (Br. allemand 140846, du 20 août 1899.)

Les corps gras sont saponifiés par des lessives marquant de 38 à 40°B. avec addition de sels appropriés, tels que le chlorure de sodium, le carbonate de soude, le carbonate de potasse, le carbonate d'ammoniaque, etc.

Procédé pour l'obtention de corps gras et d'engrais au moyen de matières fécales. Emmanuel HEIMANN, à Brunswick. — (Br. allemand 145389, du 27 février 1902.)

Le procédé connu consistant à traiter les matières fécales d'abord par la benzine, ensuite par l'acide sulfurique est modifié en ce sens que le traitement à la benzine et à l'acide sulfurique s'effectue simultanément.

Procédé pour la production d'un lubrifiant pour cylindres à vapeur. Fabrique Emile FINCKE, à Brême. — (Br. allemand 144465, du 3 mars 1901.)

La graisse de laine débarrassée des acides gras libres, la lanoline brute ou la cire de laine sont soumises, seules ou additionnées d'huiles minérales, à l'action simultanée de la pression et de la chaleur, et les acides libres formés sont convertis en savons solubles ou insolubles. Suivant l'usage auquel le lubrifiant est destiné, la graisse de laine neutre est exposée à des températures dépassant 300° et à des pressions allant jusqu'à 50 atmosphères.

Procédé pour extraire les paraffines des huiles minérales ou des hydrocarbures analogues. Dr Léopold SINGER, à Mezötelegd, Hongrie. — (Br. allemand 140546, du 11 avril 1902.)

Les huiles minérales sont dissoutes dans de l'alcool chaud à 98,5 ou 99,8 %, et les résines qui se déposent sont enlevées. La solution alcoolique limpide est refroidie ou traitée par l'eau pour séparer les paraffines.

Procédé pour extraire les paraffines des huiles minérales ou des hydrocarbures analogues. Dr Léopold SINGER, à Mezötelegd, Hongrie. — (Br. allemand 14927, du 11 mai 1902; addition au br. 140546, du 11 avril 1902.)

A la place de l'alcool très fort employé dans le procédé décrit dans le brevet principal, on peut se servir d'alcool moins fort à la condition d'opérer sous pression (2 à 4 atmosphères).

Procédé pour la production d'un lubrifiant. WILLIAM. F. DOMUS, à Jersey, City Heights, New-York. — (Br. allemand 140882, du 22 avril 1902.)

On mélange du graphite, du talc, etc., avec de l'huile de ricin. Le mélange est ensuite broyé avec une huile minérale visqueuse.

Traitement des huiles, graisses, etc. C. WEYGANG, à Gravesend, Kent. — (Br. anglais 17988, du 9 septembre 1901.)

Les huiles et graisses employées pour la fabrication du savon peuvent être purifiées et rendues plus faciles à saponifier par traitement au savon de résine contenant un excès de résine et obtenu, soit en décomposant la résine par une petite quantité d'alcali, soit en saponifiant complètement la résine et décomposant ensuite le savon par un acide. On peut aussi mélanger l'huile et la résine, ajouter de l'alcali et de l'eau et chauffer le tout en agitant. Dans le mélange, on laisse couler de l'acide étendu, on chauffe et on laisse reposer.

Production de savons et de corps gras. G. Reale, Lauria, Italie. — (Br. anglais 11778, du 23 mai 1902.)

Le procédé a pour objet la production de savons ou d'acides gras au moyen de pétrole, de vaseline ou autres hydrocarbures. Les hydrocarbures sont soumis à la cuisson avec des alcalis en quantités suffisantes pour former un savon. Les hydrocarbures absorberaient de l'oxygène et s'uniraient à l'alcali pour former des sels d'acides gras. Le savon obtenu est dissous dans l'eau additionnée d'alcali et la solution est chauffée en présence d'alcali et de sel. La masse de savon se sépare en trois couches, dont celle du milieu est la plus pure. En traitant les savons par l'acide sulfurique, on peut obtenir des acides gras.

Obtention d'un produit inodore et ressemblant à du suif au moyen de graisse de poisson ou de baleine. G. Sandberg, à Moscou. — (Br. norvégien 12410, du 4 janvier 1902.)

La graisse est mélangée, à la température de 40 à 60°, avec 20 % d'acide sulfurique, et le mélange est traité par un nitrite en proportion telle que l'acide nitreux mis en liberté constitue le 5 % de la graisse employée. Les amines douées d'une mauvaise odeur sont ainsi détruites. La masse est ensuite traitée par l'eau et la vapeur, pour éliminer l'acide sulfurique ou l'acide nitreux en excès et pour décomposer les dernières traces d'acides gras. Le suif obtenu en dernier lieu est purifié par l'un des procédés connus.

Régénération de l'acide sulfurique provenant de la purification du pétrole. Z. Friedland et E. Luborski (Privilège russe, 1631, du 31 mai 1902.)

L'acide sulfurique résiduaire est étendu de son volume d'eau et abandonné à lui-même. Au bout d'un certain temps, les produits goudronneux qui montent à la surface sont décantés et le liquide aqueux sale est filtré sur un filtre composé d'une couche de sable grossier et d'une couche d'ouate d'amiante. La portion filtrée est soumise à l'électrolyse dans des récipients doublés de plomb et avec des électrodes en plomb. Le peroxyde de sulfuryle (SO^4) qui se dégage au pôle négatif détruit la matière organique et le liquide devient de plus en plus clair. Après avoir de nouveau été filtré, le liquide acide est concentré.

Obtention de corps gras. Oscar Liebreich, à Berlin. — (Br. américain 741584. — 7 juin 1901. — 13 octobre 1903.)

On obtient une substance propre à la fabrication des chandelles, onguents, etc., en traitant des substances grasses, des acides gras, etc., par une base aromatique en quantité insuffisante pour saturer tous les corps gras.

Traitement des corps gras et obtention de glycérine. Oscar Liebreich, à Berlin. — (Br. américain 741585. — 7 juin 1901. — 13 octobre 1903.)

On chauffe des glycérides ou des acides gras avec des bases aromatiques et on sépare les produits obtenus.

Obtention d'une substance grasse. Oscar Liebreich, à Berlin. — (Br. américain 746638. — 12 juin. — 3 décembre 1903.)

A une substance appartenant à la série grasse, mais d'origine végétale ou animale, on ajoute le dérivé acidylique d'une base aromatique dans lequel le radical acide renferme plus de 10 atomes de carbone. Le composé obtenu a un point de fusion plus élevé que celui de la substance grasse employée.

Procédé de traitement des huiles. O. P. Amend, à New-York. — (Br. américain 747348 et 747349. 10 mars. — 22 décembre 1903.)

Les huiles sont traitées par un alcali, puis débarrassées de l'alcali après agitation et traitées en présence d'un carbonate par un sel de cuivre soluble et une solution saline renfermant un sel ferreux tandis qu'on envoie de l'air et de la vapeur dans la masse.

Lubrifiant. S. A. Smith, à Providence, R. I. — (Br. américain 748317. — 28 mai. — 29 décembre 1903.)

A une huile de graissage de densité élevée on ajoute une huile plus légère à laquelle on a incorporé un mélange pulvérisé de trioxyde d'antimoine et de chaux éteinte.

COMBUSTIBLE — GAZ. — ÉCLAIRAGE

Procédé pour la production de corps à incandescence. Hugo Einwaechter, à Schöneberg, près Berlin. — (Br. allemand 138252, du 9 décembre 1899.)

Pour rendre les manchons à incandescence plus résistants sans diminuer leur pouvoir éclairant, on imbibe le tissu d'une solution qui contient du nitrate de thorine, un composé cérique et de l'acide fluorhydrique.

Procédé pour la production d'un combustible solide au moyen de pétrole, d'acide sulfurique et de chaux. Johann Conrad Berntrop et Marius Lodewyk Quiryn van Ledden Hulsebosch, à Amsterdam. — (Br. allemand 139623, du 21 décembre 1900.)

Le procédé consiste à dissoudre de la résine dans du pétrole, à traiter la solution par l'acide sulfurique concentré en quantité nécessaire pour décomposer la résine, à broyer la masse avec de la chaux et à la presser dans des moules.

Corps lumineux pour lumière électrique à incandescence. Eberhard Sander, à Berlin. — (Br. allemand 140323, du 16 mai 1901 ; addition au brevet 133701, du 6 décembre 1900.)

Ces corps s'obtiennent au moyen de composés hydrogénés volatils des métaux rares. Les composés hydrogénés sont transformés en métal par échauffement dans le vide ou dans l'atmosphère d'un gaz indifférent.

La réduction à l'état de métal peut aussi être opérée par contact avec des corps incandescents : le métal réduit se dépose à l'état finement divisé dans la masse incandescente.

Production d'un gaz d'éclairage et de chauffage. Eduard Riepe, à Brunswick. — (Br. allemand 141066, du 20 août 1902.)

En décomposant une solution étendue d'alcool par le charbon incandescent, l'on obtient un mélange d'éthylène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Suivant la proportion d'alcool employée, la teneur en éthylène du gaz varie en amenant une variation du pouvoir éclairant et du pouvoir calorique.

Procédé pour la production continue de gaz d'eau. Dr Emil Félix Hermann Clauss, à Meerane. — (Br. allemand 143566, du 1er juillet 1902 ; addition au br. 103454, du 19 janvier 1898.)

Au lieu de la vapeur d'eau employée d'après l'ancien procédé pour la production de gaz d'eau, on injecte dans la chambre à décomposition, en même temps que la matière carbonée finement divisée, un jet d'eau pulvérisée sous pression. Ceci dispense d'ériger une chaudière spéciale pour la production de vapeur.

Appareil pour la production d'un gaz permanent au moyen d'air et d'hydrocarbures gazéifiés par une flamme nue. Edward Fenton Colborn, à Salt Lake City, Etats-Unis. — (Br. allemand 144058, du 30 novembre 1901.)

La flamme qui sert à transformer en gaz les hydrocarbures, chauffe en même temps la chambre remplie d'hydrocarbures liquides dont les vapeurs se condensent dans des tuyaux et sont amenées dans le générateur de gaz.

Procédé pour la production de gaz d'éclairage et de chauffage. Franz Pampe, à Halle, s/S. — (Br. allemand 144371, du 25 octobre 1901.)

Le procédé consiste à vaporiser et à gazéifier simultanément deux ou plusieurs liquides non-miscibles et combustibles, comme, par exemple, le pétrole et l'alcool étendu. Dans ce procédé, on tire parti du fait bien connu que le point d'ébullition de cette sorte de mélanges est situé au-dessous du point d'ébullition du liquide qui bout à la température la plus basse et que la proportion des deux composés dans la vapeur est déterminée par le produit des poids moléculaires par les tensions de vapeur des deux liquides.

Procédé pour la production de gaz d'eau au moyen d'un régénérateur intercalé entre deux générateurs. Watergas Maatschappij-System, Dr Kramers, à Aarts, Amsterdam. — (Br. allemand 144372, du 24 octobre 1902 ; addition au br. 138477, du 10 février 1901.)

Système très compliqué consistant à insuffler de l'air dans une partie de l'appareil et à injecter en même temps de la vapeur d'eau dans l'autre.

Procédé pour éliminer l'hydrogène sulfuré contenu dans les gaz, avec obtention concomitante de soufre. Dr Ernest Burschall, à Landau, Palatinat. — (Br. allemand 144004, du 16 mai 1902.)

Le gaz débarrassé de l'ammoniaque est lavé dans une solution contenant des sels de cuivre et des sels ferriques. Le sulfure de cuivre qui se forme en premier lieu, est décomposé par le sel ferrique avec formation d'un sel de cuivre soluble, d'un sel ferreux et mise en liberté de soufre.

Procédé pour la production de briquettes résistant à l'humidité. Dr Ernst Trainer, à Offenburg, Bade. — (Br. allemand 144819, du 17 avril 1902.)

Le procédé consiste à mélanger les lessives résiduaires de la fabrication de la cellulose, avec les poussières de charbon et à chauffer la masse à 120° au moins. Les lessives subissent ainsi une transformation qui rend les briquettes inattaquables par l'humidité.

Procédé pour le briquettage de débris de combustibles au moyen de ciment. Léon Jousbascheff, à Saint-Pétersbourg. — (Br. allemand 144948, du 20 février 1901.)

Avant d'être mélangé avec le ciment, le combustible est chauffé à 600° afin d'éliminer les portions qui déterminent la désagrégation des briquettes au feu. C'est ainsi qu'on élimine les acides de certaines houilles brunes, etc. Pour compenser la perte de calorique consécutive à ce traitement, on incorpore à la masse des résidus de naphte.

Procédé pour la carburation d'un gaz. Frankfurter Gasglühlichtfabrik Michel frères, à Francfort s/M. — (Br. allemand 145088, du 31 janvier 1903.)

Un récipient tournant et plongeant en partie dans le liquide carburateur est chargé d'une masse poreuse susceptible d'absorber ce liquide. C'est en traversant cet appareil que le gaz se carbure.

Procédé pour la production de gaz de chauffage et d'éclairage. Edward Riepe, à Brunswick. — (Br. allemand 146120, du 30 octobre 1902 ; addition au br. 141066, du 20 août 1902.)

Au lieu d'injecter de l'alcool étendu dans le foyer, on injecte alternativement de la vapeur d'alcool et de la vapeur d'eau, ceci pour éviter l'action de l'oxygène de l'eau sur l'alcool.

Production d'esprit de vin solide. J. Drapier et P. Dubois, à Paris. — (Br. anglais 24146, du 27 novembre 1901.)

Ce produit s'obtient en faisant dissoudre de la gélose ou une autre substance analogue dans de l'eau bouillante et immergeant la gelée refroidie dans l'alcool ou l'esprit de vin dénaturé. L'alcool déplace l'eau de la gélatine.

Solidification du naphte. R. Fallnicht, à Altona. — (Br. allemand 9259, du 4 mai 1901.)

Mélange de soude caustique, d'alcool, de stéarine, de colophane et de naphte.

Perfectionnement dans la fabrication d'alumettes. J. Ranesden et W. R. Hirst, New-Hill, à Huddersfield. — (Br. anglais 23064, du 17 décembre 1900.)

On obtient une masse imperméable pour recouvrir les têtes d'alumettes en mélangeant de la cire d'abeille, de la résine, de l'oxyde de plomb et du zinc en poudre.

Masse inflammable pour allumettes. W. Muir, Edmonton, Middlesex et C. R. E. Belle, à Bromley, Essex, Angleterre. — (Br. anglais 11503, du 20 mai 1902.)

Pour cette masse, on emploie la forme allotropique jaune-rouge du phosphore, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles du phosphore rouge et celles du phosphore jaune. On y ajoute un sel oxygéné, de la poudre métallique, du sable, de la gélatine.

Allumettes sans tête. J. Christensen, à Copenhague. — (Br. danois 5802, du 9 janvier 1903.)

On soumet le bois des allumettes à la nitration au moyen d'aide nitrique, on lave à l'eau chaude, pour éliminer l'acide en excès. On peut aussi laver au moyen d'une solution de sulfure de baryum, de potassium, de plomb, etc. Après avoir séché, on imprègne le bois de la masse inflammable.

Dénaturation de l'alcool. M. Pick. — (Privilèges russes 6709 et 6710, du 24 avril 1902.)

A 100 livres d'alcool à 85°, on ajoute une petite quantité de tartrate stibiopotassique et 1 livre 1/2 d'essence de moutarde. D'après l'autre procédé, l'alcool est traité par le sulfure de carbone et une solution d'aldéhyde.

Production de briquettes de charbon. H. et Z. Korning et The Briquette Coal Company. — (Privilège russe 6136, du 23 décembre 1901.)

Pour lier les débris de houille de toute sorte, on emploie l'asphalte naturel et la chaux fraîchement éteinte. Pour rendre les briquettes moins friables, on ajoute encore à la masse des résidus de naphte.

Le tout est chauffé à une température de 170°.

Procédé de préparation de gaz riche en méthane. H. L. Elworthy, à Londres. — (Br. américain 738303. — 17 septembre 1902. — 8 septembre 1903.)

On fait passer sur du nickel chauffé un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique en proportion telle qu'après séparation de l'acide carbonique, les gaz restants puissent se combiner entièrement pour former du méthane et de l'eau.

Procédé de désulfuration du pétrole. A. W. Burwell et L. O. Shermann, à Cincinnati, Ohio. — (Br. américain 738656. — 27 février. — 8 septembre 1903.)

On sépare les premières fractions provenant de la distillation du pétrole, car elles contiennent de l'eau et les vapeurs anhydres sont envoyées sur de l'oxyde de fer et une terre alcaline. On condense ensuite et traite comme d'habitude par l'acide sulfurique et les alcalis.

Raffinage des huiles minérales. Alcohol Syndicate, à Londres. — (Br. américain 741517. — 8 septembre 1902. — 13 octobre 1903.)

Les huiles sont intimement mélangées à une solution saturée de sel marin et de carbonate de soude. On distille ensuite en présence d'un mélange manganique oxydant.

Appareil pour la production de gaz et d'ammoniaque. L. Mond, à Londres. — (Br. américain 744218. — 27 février 1902. — 17 novembre 1903.)

Modification des gazogènes Mond.

Procédé pour désulfurer les huiles de pétrole. T. C. Colin, à Elizabeth N. J. — (Br. américain 744720. — 17 octobre 1902. — 24 novembre 1903.)

Les pétroles sulfurés sont agités, au moyen d'un courant d'air, avec une solution aqueuse contenant du sulfate de fer, du chlorure de sodium et du sulfate de cuivre.

Procédé et appareil pour la production de gaz. C. W. Lummis, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 745635. — 17 mars 1902. — 1er décembre 1903.)

Sur du charbon en poudre chauffé, on fait arriver de l'air chaud en quantité juste suffisante pour produire du monoxyde de carbone.

Traitement du carbure de calcium. Union Carbide C°, à Niagara Falls. — (Br. américain 731070. — 13 avril 1901. — 16 juin 1903.)

On mélange du carbure de calcium pulvérisé à de la poudre de charbon bitumineux, puis on chauffe dans une cornue pour chasser les matières volatiles. On divise ensuite la masse en morceaux de dimensions convenables.

Purification du gaz. Olaf. N. Guldlin, à Fort Wayne Ind. — (Br. américain 631412. — 18 mai. — 16 juin 1903.)

On élimine l'ammoniac et le goudron du gaz d'éclairage en refroidissant le gaz à une température de 90° Fah. de façon à séparer le goudron par une simple précipitation mécanique, puis en refroidissant davantage pour extraire l'ammoniac et d'autres substances volatiles qui n'ont rien à voir avec le pouvoir éclairant.

Appareil pour la distillation fractionnée et continue des huiles de pétrole. W. D. Perkins, à Oil City Pa. — (Br. américain 731943. — 10 mars. — 23 juin 1903.)

Purification du graphite. Moritz Glagner, à Fribourg, Allemagne. — (Br. américain 736381. — 27 janvier. — 18 août 1903.)

Le graphite lavé est traité par un mélange d'eau et de pétrole.

Procédé et appareil pour la purification du pétrole. F. Berg, à Warrensville, Ohio. — (Br. américain 636479 et 736480. — 29 décembre 1902. — 18 août 1903.)

Le pétrole est chauffé avec un alcali à une température de 275 à 300° Fahr. dans un récipient ayant à la partie supérieure une ouverture et un arrangement permettant de condenser les vapeurs. On peut au besoin envoyer de l'air chaud à travers le liquide à épurer.

Désinfectant à base d'acétylène. J. Choulet, à Alger. — (Br. américain 747138. — 19 juin 1902. — 15 décembre 1903.)

On ajoute du carbure de calcium à une solution de sulfate de cuivre. Le mélange pâteux et le gaz sont ensuite passés au pulvérisateur.

TEINTURE. — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé de teinture au moyen de matières colorantes, dérivées de l'anthracène et obtenues suivant le br. 139633. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.— (Br. allemand 142963, du 13 septembre 1901 ; addition au br. 139834, du 6 février 1901).

A la place de la matière colorante bleue dérivée de l'anthracène et obtenue suivant le br. 139834, on peut employer le mélange de colorants obtenus par le procédé 139633.

Procédé pour augmenter la résistance des fibres de cellulose. Dr Edmond Thiele, à Barmen. — (Br. allemand 134312, du 27 janvier 1901).

Les fibres de cellulose séchées au moyen d'agents déshydratants (lessive de chlorure de calcium, alcool) sont débarrassées de l'eau chimiquement combinée.

Procédé pour apprêter le coton au moyen d'alcali. J.-P. Bemberg, Baumwoll Industrie Gesellschaft, à Barmen. — (Br. allemand 141394, du 22 septembre 1901 ; addition au br. 133456, du 17 août 1898).

Pour effectuer en une seule opération le blanchiment et la mercerisation du coton, on le traite à chaud par une solution fortement concentrée d'alcali caustique. D'après le brevet principal, le blanchiment et la mercérisation constituent deux opérations distinctes.

Procédé pour rendre imperméable les étoffes tout en leur laissant la propriété de laisser passer l'air et la sueur. Alois Bolom, à Prague. — (Br. allemand 141411, du 25 décembre 1900).

Les étoffes sont d'abord imbibées d'une solution d'acétate d'alumine et, après dessiccation, traitées par la graisse de laine dissoute dans un liquide organique volatil.

Procédé pour rehausser les nuances de teinture et d'impression sur fibres textiles. Antoine de Grabowski, à Przanovice, Russie. — (Br. allemand 141508, du 12 juin 1901.)

Les pièces teintes au moyen de n'importe quel colorant sont traitées par une solution de polyglycosate de zinc préparé par le procédé du br. 189954.

BREVETS DIVERS

Composition pour isoler et imperméabiliser. Société anonyme le Carbone, à Levallois-Perret. — (Br. américain 739514. — 4 août 1902. — 22 août 1903.)

Les cellules électriques par exemple sont recouvertes d'un enduit adhérent constitué par du celluloïde.

Colle. Caséïn C° of America, à New-Jersey. — (Br. américain 739657.— 29 décembre 1902.— 22 septembre 1903.)

A une solution chaude renfermant environ 10 % de colle animale on ajoute de la caséïne divisée puis on sèche.

Désinfectant pour l'usage interne. C. Splengler, à Davos Platz, Suisse. — (Br. américain 39941. — 19 mars 1901. — 29 septembre 1903.)

On fait un mélange d'alcool, d'acides organiques et de formaldéhyde.

Procédé de traitements des peaux. G.-D. Burton, à Boston. — (Br. américain 739825. — 25 février. — 29 septembre 1903. (Renouvelé).

Les peaux sont suspendues dans un électrolyte épilant. On fait passer parallèlement aux peaux un courant électrique qui ouvre les pores et facilite l'action de la solution.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. THABUIS et WAHL

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. THABUIS.

Procédé pour la production d'acides amidoalphylazimidonaphtolsulfoniques et de matières colorantes qui en résultent, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle (Suisse), rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 325492. — 21 octobre 1902. — 21 janvier. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'acides amidoalphyloxylsulfonaphtolthiazols : 1° par chauffage, avec des alcalis caustiques, des acides amidoalphylpolysulfonaphtoltriazols obtenus : *a*) par réduction des acides nitroalphylpolysulfonaphtyltriazols préparés eux-mêmes par oxydation des colorants orthoamidoazoïques dérivant de l'action de corps nitrodiazoïques sur des acides naphtylaminepolysulfoniques ; *b*) par saponification des acides acétylamidoalphylpolysulfonaphtyltriazols obtenus par oxydation des colorants orthoamidoazoïques dérivés de l'action des acides acétylamidodiazocomposés sur les acides naphtylaminepolysulfoniques ; 2° production d'acides amidoalphylazimidonaptholsulfoniques par diazotation des nitroamidodérivés préparés par réduction partielle des produits de combinaison d'orthoparadinitrochlorocomposés de la série aromatique avec des acides amidonaphtolsulfoniques ; 3° production de colorants par combinaison en solution alcaline des corps diazoïques aromatiques avec les acides amidoalphyloxysulfonaphtyltriazols ou bien avec les acides amidoalphylazimidonaphtolsulfoniques.

Description. — *Exemple :* Dans une solution concentrée bouillante de 26 parties en poids du sel sodique de l'acide amidonaphtolmonosulfonique 2,5,7 et contenant 15 parties d'acétate de sodium on introduit peu à peu 205 parties de dinitrochlorobenzène 2 : 4 : 1. Ce dernier disparu on laisse refroidir et recueille par filtration et expression le sel sodique de l'acide dinitrophényloxynaphtylaminesulfonique cristallisé. Redissoudre dans 200 parties d'eau et 12 parties d'une solution de soude caustique à 30 %, ajouter 50 parties de sulfure de sodium cristallisé, maintenir 1 heure à 30°, aciduler et recueillir le précipité qu'on fait cristalliser dans l'eau pour éliminer le sulfoprécipité. L'acide nitroamidophényloxynaphtylaminesulfonique se sépare à l'état cristallin. On le met en suspension dans 200 parties d'eau additionnée de 10 parties d'acide acétique à 40° et réduit à l'ébullition avec 10 parties de fer finement pulvérisé. On neutralise avec le carbonate de sodium, on sépare le précipité ferrugineux et l'on précipite l'acide amidophénylazimidonaphtolsulfonique :

SO³H — Az — Az — Az — AzH² — OH

Pour préparer les amidoalphyloxysulfonaphtyltriazols on prend 5,3 p. en poids, par exemple, de l'acide naphtylaminetrisulfonique-1 : 3 : 6 : 8 à 72,4 %, 10 parties d'eau, 3 parties d'acétate de sodium. On refroidit à 5°, on ajoute la solution de paranitrodiazobenzène provenant de 1,4 p. de paranitraniline après peu de temps, la réaction est terminée, et l'on chauffe à 50° C. On ajoute 25 parties d'eau de Javel à 70 %, on obtient une liqueur jaune contenant le triazol :

SO³H — Az — Az — Az — AzO² — SO³Na

qu'on précipite par le chlorure de sodium, 10 parties. On réduit la matière filtrée par 1 partie d'acide acétique à 40 %, 10 parties d'eau, 1,5 p. de fer pulvérisé finement.

On fait bouillir 2 heures, on neutralise par le carbonate de sodium. On filtre, on précipite l'acide que l'on fait chauffer à 200° C. sous pression pendant 5 heures avec cinq fois son poids de solution de soude caustique à 60 %. On obtient le paramidophényloxydisulfonaphtyltriazol :

OH — Az — Az — Az — SO³Na — SO³Na

Procédé pour la fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 388092. — 22 septembre 1902. — 22 septembre 1903. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter les dérivés benzyliques de l'amidophénol ainsi que

de leurs dérivés, c'est-à-dire leurs homologues et leurs dérivés halogénés, puis à les copuler avec un β-naphtol.

Description. — Pour préparer le dérivé benzylique de l'amidophénol, on prend 243 grammes de l'éther benzylique du nitrocrésol ($CH^3AzO^2OC^7H^7$ = 1 : 3 : 4) que l'on introduit peu à peu dans un mélange de 400 parties de limaille de fer et 300 centimètres cubes d'une solution concentrée de sel marin. Le mélange est chauffé à 70-80° C au bain-marie pendant 20 heures tout en remuant continuellement. On sépare le précipité de fer par filtration et on traite par du benzène à chaud. On transforme l'éther en chlorhydrate en traitant la solution benzinique par du gaz chlorhydrique. Pour la teinture et l'impression on imprègne du coton ou du coton filé avec une solution de β-naphtol, on sèche et on teint et imprime avec la solution de diazo. La solution de β-naphtol se fait avec 25 grammes de naphtol, 50 centimètres cubes d'une lessive de soude à 22° Bé, 20 grammes de savon para P. N. (ricinoléate d'ammoniaque). On dissout à chaud et complète 1 litre. Le diazo se prépare en prenant 24 grammes de chlorhydrate de l'éther benzylique de l'o-amidophénol qui sont broyés avec 16 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 22° Bé et 50 centimètres cubes d'eau et 150 grammes de glace. On ajoute 26 centimètres cubes d'une solution de nitrite à 250 grammes $^0/_{00}$. En remuant après diazotation on fait 1 litre. Bain de teinture : solution diazoïque, 500 centimètres cubes ; eau, 1 500 centimètres cubes ; acétate de sodium cristallin, 30 grammes. Couleur à imprimer : solution diazoïque, 500 centimètres cubes ; gomme adragante à 60 $^0/_{00}$, 470 grammes ; acétate de soude cristallin, 30 grammes. On peut préparer des laques.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 334140. — 25 juillet 1903. — 12 octobre. — 11 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les triamidobenzène et triamidotoluène monoacétylés inconnus

$AzH - COCH^3$ (noyau benzénique) $- AzH^2$, AzH^2

et

$AzH - COCH^3$ (noyau benzénique) $CH^3 -$, $- AzH^2$, AzH^2

et transformer en triazoïques, puis à copuler le tétrazodérivé d'une molécule de p-diamine copulée avec 1 molécule de l'acide amidonaphtolsulfonique et ayant, par exemple, la formule ci dessous :

$$P \begin{cases} Az = Az - C^{10}H^4 \begin{cases} Az = Az - Ce\ (2) \\ OH\ (8) \\ SO^3H\ (6) \end{cases} \\ Az = Az \end{cases}$$

avec 2 molécules de la 2 : 4 : diamidoacétanilide ou de la 2 : 4-diamidoacétotoluide, où l'on combine d'abord les tétrazos avec 1 molécule de ces produits nouveaux et alors avec une base non sulfonée susceptible de se combiner avec un dérivé diazoïque ou *vice versa*.

Description. — On ajoute petit à petit 22,5 kil. de dinitroacétanilide (2 : 4) pulvérisée dans un mélange chaud de 60 kilogrammes de tournure de fer et 200 à 300 litres d'eau et 1,5 lit. d'acide acétique à 30 $^0/_0$ en ayant soin d'agiter continuellement. La réduction étant terminée, on filtre, et l'on évapore pour obtenir le triamidoacétylbenzène fusible à 158-159° C. Chauffé avec de l'acide acétique glacial ou seul au dessus de son point de fusion, le triamidoacétylbenzène donne l'amidométhylbenzinindazol. On diazote 15 kilogrammes d'acétyl-p-phénylènediamine et l'on combine le diazo résultant avec 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfo-γ (2 : 8 : 6) qui est dissous dans un excès de carbonate de sodium. On élimine le groupe acétyl, puis on diazote en présence d'acide chlorhydrique avec 14 kilogrammes de nitrite. On ajoute à la solution de l'acétate de sodium et on fait couler 33 kilogrammes de 1-acétylamido-2 : 4-diamidobenzène après copulation, on traite par le carbonate de sodium, puis on précipite le colorant à la manière habituelle. Teint le coton non mordancé en noir.

Procédé de fabrication d'une nouvelle matière colorante soufrée, par Compagnie de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune — (Br. 328110. — 20 octobre 1902. — 20 octobre 1903. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un colorant soufré noir bleu tirant directement sur coton en bain sulfuré alcalin, en chauffant le produit obtenu par oxydation de la p-phénylènediamine et du phénol avec un polysulfure alcalin.

Description. — *Exemple :* 108 parties de p-phénylènediamine sont dissoutes dans 1 400 parties d'eau et mélangées avec une solution de 94 parties de phénol dans 1 600 parties d'eau avec ou sans addition de 114 parties de lessive de soude concentrée. Dans cette solution traitée encore par environ 200 parties de carbonate sodique et 1 000 parties d'eau, on fait couler à 10° C. une solution de 1,318 kil. de ferricyanure de potassium dans 3 500 parties d'eau en remuant ; puis on laisse déposer et sépare le produit de la réaction par filtration dans le vide. Au lieu de ferricyanure de potassium, on peut employer l'hypochlorite. Pour préparer le colorant soufré, on chauffe à 90° C. un mélange de 230 parties de sulfure de

sodium cristallisé, 57 parties de soufre, 10 parties d'eau et on introduit 47,7 p. du produit d'oxydation contenant du sel marin et humide, 47,7 p. d'indophénol, 21,4 p. d'eau et 5,5 p. de chlorure de sodium. On chauffe à 125° C. peu à peu, et l'on chauffe maintenant 10 heures en remuant. On obtient ainsi un colorant bleu noir qui peut servir directement dans la teinture.

Fabrication de matières colorantes bleues soufrées, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328122. — 28 octobre 1902. — 28 octobre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes sulfurées consistant à chauffer la dialcoylamido-p'-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine avec du soufre et un sulfure alcalin à une température de 90° C. et plus élevée avec ou sans addition d'un dissolvant.

Description. — On obtient la diméthyl-p-amido-p'-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine en traitant une solution dans 1 500 parties d'eau de diméthyl-p-phénylènediamine obtenue par réduction de 150 parties de nitrosodiméthylaniline par une solution de 180 parties d'o-o-dichlorophénol dans 115 parties de soude caustique, 12 000 parties d'eau et l'on ajoute à 0-4° C., une solution de 1,318 p. de ferricyanure de potassium dans 212 parties de carbonate sodique dans 4 500 parties d'eau. On obtient le dichloroindophénol que l'on sépare par filtration dans le vide, puis dissout dans du sulfure de sodium. La solution filtrée est précipitée par du bicarbonate de sodium. La diméthyl-p-amido-p-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine obtenue est en cristaux blancs qui s'oxydent facilement en vert au contact de l'air. Pour obtenir le colorant soufré, on prend 82 parties de diméthyl-p-amido-p'-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine contenant encore 22 parties d'eau, on les introduit dans un mélange de 200 parties de sulfure de sodium et 60 parties de glycérine, 84 parties de soufre, 20 parties d'eau. On chauffe en remuant (température intérieure, 94° C.; température extérieure, 110°). Après 20 heures de chauffage, le colorant se sépare. On filtre dans le vide et on lave.

Préparation de nouveaux acides nitroanthraquinonesulfoniques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 334576 — 11 août 1903. — 28 octobre. — 24 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer l'acide anthraquinone-α-monosulfonique (brev. 17 juin 1902) pour obtenir les acides 1 : 5 et 1 : 8 nitrosulfoniques.

Description. — *Exemple* : 100 kilogrammes du sel potassique de l'acide anthraquinone-α-sulfonique sont dissous dans 750 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé, on y laisse couler en agitant 50 kilogrammes d'acide nitrique à 45°,5 Bé. On chauffe à 80-90° C. et l'acide 1,5 ne tarde pas à se déposer. On laisse 6 à 8 heures à cette température, puis on laisse refroidir et on recueille l'acide 1.5. La solution chaude filtrée de l'acide nitrosulfonique 1 : 5 est additionnée de 100 litres d'eau, on verse dans 1 200 à 1 500 litres d'eau. Dans les deux cas, l'acide 1 : 8, formé en même temps que l'acide 1 : 5, se sépare par refroidissement.

Procédé pour la fabrication de laques rouge bleu et solides à l'eau, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328128. — 31 octobre 1902. — 31 octobre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet — Procédé consistant à préparer des laques par l'action de l'acide o-amidobenzoïque diazoté sur le sel R.

Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes de sulfate de baryte sont délayés dans 20 litres d'eau et additionnés de 2 kilogrammes de colorant dissous dans 200 litres d'eau. On chauffe à 70° C. On y ajoute en remuant 2 kilogrammes de chlorure de baryum dans 40 litres d'eau. On remue jusqu'à précipitation complète. On laisse déposer, décante, etc.

Préparation d'une matière colorante orange rouge, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328131. — 4 novembre 1902. — 4 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler le diazoïque de l'acide o-chloro-m-toluidine-p-sulfonique avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple* : 22,15 kil. de l'acide o-chloro-m-toluidine-p-sulfonique sont dissous dans une quantité équivalente de carbonate de sodium. La solution rapidement refroidie est traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit acide. L'acide est alors précipité. On ajoute 22 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 33 % d'HCl et on diazote avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium. On fait couler ensuite le tout dans 14 kilogrammes de β-naphtol dissous dans 12 kilogrammes de soude à 40° Bé et 10 kilogrammes de carbonate de sodium. Après 12 heures on sèche et pulvérise.

Fabrication de nouveaux dérivés du benzène et leur transformation en matière colorante rouge, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328130. — 3 novembre 1902. — 3 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer et diazoter et copuler l'acide p-nitranilinehomosulfonique avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple* : 23,p. d'o-chlorobenzylfonate de sodium obtenues par l'action du sulfite de sodium sur le chlorobenzylchlorure sont dissoutes dans 230 parties d'acide sulfurique monohydraté et additionnées peu à peu à 10° C. de 23,5 p. d'un mélange de 172 parties d'acide sulfurique monohydraté et de 6,3 p. d'acide nitrique à 100 %. Après 2 à 3 heures, on verse sur la glace et l'acide nitrosulfoné se sépare. 28 parties du sel de soude de cet acide nitrosulfoné sont chauffées avec 280 parties d'ammoniaque concentrée à 150° C. pendant 12 heures. Après refroidissement et distillation de l'ammoniaque, l'acide nitranilinehomosulfonique se sépare sous forme d'une poudre jaune. On diazote 24,9 p. du sel ammoniacal de cet acide dissous dans l'eau avec 30 parties d'acide chlorhydrique concentré et 7 parties de nitrite. On fait couler du diazo dans 14,6 p. de β-naphtol dissous dans 10 parties de soude à 40° Bé et 20 parties de carbonate de sodium. Après 3 heures d'agitation la matière colorante est séparée par filtration.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 344658. — 17 août. — 30 octobre 1903. — 29 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide anthraquinone-α-sulfonique par l'acide sulfurique fort ; on obtient un éther qui, par saponification, se transforme en un acide purpurine-α-sulfonique représenté par un des schémas suivants :

OH — CO — — OH — CO — OH — SO^3H

ou

SO^3H OH — CO — — OH — CO — OH

Description. —*Exemple :* Chauffer à 30° un mélange de 30 kilogrammes de l'acide anthraquinone-α-sulfonique à l'état de sel potassique avec 450 kilogrammes d'acide sulfurique fumant (80 $^0/_0$ d'anhydride) jusqu'à ce qu'un échantillon saponifié se transforme en acide purpurine-α-sulfonique. On sépare en versant sur la glace. Le produit rouge jaunâtre est dissous dans une solution diluée chaude de potasse. On porte à l'ébullition et l'on ajoute à la liqueur bouillante un excès d'acide chlorhydrique. Teint la laine mordancée à l'alun en rouge et la laine chromée en rouge bleuâtre.

Fabrication de matières colorantes à mordants, par Société Œhler (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 334702. — 18 août. — 31 octobre. — 30 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des diazoïques en combinant en solution alcaline les diazos de dérivés nitrés ou chlorés de l'o-amidophénol avec les monoazos obtenus par la copulation des diazos avec l'acide amidonaphtolsulfonique (2 : 5 : 7) ou l'acide amidonaphtoldisulfonique (2,5,3,7 :) en solution acide. Ces colorants teignent la laine en bain acide en nuances variant du rouge au rouge noir violet ; par traitement avec les composés chromiques agissant comme oxydants, ces nuances virent au brun noir, noir rougeâtre, bleu noir et noir foncé.

Description. —*Exemple :* 16,25 p. de naphtylaminedisulfonate acide de sodium (2 : 3 : 6) sont dissous dans 3 parties de carbonate de sodium et 200 parties d'eau, et on diazote avec 3,5 p. de nitrite de sodium et 22,8 p. d'acide chlorhydrique à 20° Bé , puis on verse une solution neutre de 11,95 d'acide amidonaphtolsulfonique 2,5,7, en l'agitant, dans la solution du diazo, et on additionne de 8 parties d'acétate de sodium. Après 12 heures, le monoazoïque est formé. Le monoazoïque obtenu est coulé dans une solution fortement alcaline et refroidie par de la glace avec le diazo formé par 11,05 p. de picraminate de sodium dissous dans 200 parties d'eau, 3,5 p. de nitrite et diazoté par addition de 28,5 p. d'acide chlorhydrique à 20° Bé à 0° C. On laisse 16 heures, en agitant, puis on chauffe à 70° C. et précipite par le sel marin.

Fabrication d'un colorant azoïque violet, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328137. — 6 novembre 1902. — 6 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter l'acide β_1-naphtylamine-α_1-α_3-β_4-trisulfonique de la façon connue, à traiter ce diazo par des carbonates alcalins, et, à copuler l'acide naphtaline 2,1-diazo-oxy-5,7-disulfonique avec du β-naphtol. Ces colorants fournissent, sur laine chromée, des nuances noires solides.

Description. — *Exemple :* 38,3 kil. d'acide β_1-naphtylamine-$\alpha_1\alpha_3$-β_4-trisulfonique sont transformés en diazo par 6,9 kil. de nitrite de sodium. On neutralise la solution, puis on ajoute un excès de carbonate sodique. On peut chauffer à 50° C. Après quelque temps, on ajoute une solution de 15 kilogrammes de β-naphtol dans 100 litres d'eau et 4,5 kil. de soude caustique. Enfin, on précipite par le sel marin.

Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant de rhodamines tétraalcoylées, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328139. — 12 novembre 1902. — 12 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la rhodamine tétraéthylée dérivée de l'acide phtalique par des alcalis caustiques en solution aqueuse ou alcoolique diluée.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de chlorhydrate de rhodamine tétraéthylée sont dissous dans un mélange de 150 litres d'eau et 50 litres d'alcool à 95 $^0/_0$. On ajoute 10 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé et le tout est chauffé pendant 1 heure environ à 90° C. au bain-marie, au réfrigérant ascendant. On acidule par l'acide chlorhydrique. On distille l'alcool et on précipite la rhodamine par le sel marin.

Améliorations dans la fabrication des bases aromatiques, par The Clayton Anilin Company Limited (Angleterre), rep. par Lombard, Bonneville. — (Br. 335204. — 10 août. — 18 octobre 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de la paranitrochlorobenzine avec de l'ammoniaque en grand excès, sous forte pression, en présence ou non d'eau ou d'un agent de distillation pour obtenir la paranitraniline.

Description. — *Exemple :* 16 parties de paranitrochlorobenzène, 36 parties d'ammoniaque en solution aqueuse à 22 $^0/_0$ sont chauffées dans un autoclave sous pression à 190° C., pendant environ 30 heures. Après refroidissement, la paranitraniline est séparée par filtration et séchée.

Préparation de matières colorantes soufrées violet rouges, par RAISON COMMERCIALE, KALLE et Cie (Allemagne), rep. par DONY. — (Br. 335383. — 16 septembre. — 20 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de trioxyphénylrosinduline en chauffant du chlorhydrate de benzol-azo-α-naphtylamine avec du p-amidophénol. Dans cette réaction, la benzo-azo-naphtylamine se transforme en 1 : 4-naphtylènediamine que l'on peut employer aussi. On peut également partir de l'α-naphtylamine que l'on fond avec le paramidophénol en présence d'oxydants tels que le p-nitrophénol, la p-nitraniline ou l'α-nitronaphtaline. Le produit obtenu est fondu avec du soufre et du sulfure alcalin.

Description. — Exemple : Dans une chaudière émaillée, on chauffe 5 heures à 160°-170° C. un mélange de 28,5 kil. de chlorhydrate de benzolazonaphtylamine et 40 kilogrammes de p-amidophénol. La masse est lessivée avec de l'acide chlorhydrique et la trioxyphénylrosinduline reste sous forme pulvérulente. A la solution de 52 kilogrammes de trioxyphénylrosinduline dans 200 litres d'eau et 24 kilogrammes de soude caustique à 40° Bé, on ajoute un mélange de 160 kilogrammes de sulfure de sodium et 60 kilogrammes de soufre. On concentre, puis on chauffe pendant 5 heures à la température de 160° à 170° C. Enfin, on dissout la cuite dans l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique.

Préparation d'une matière colorante soufrée noir bleuâtre, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 328150. — 28 novembre 1902. — 28 novembre 1903. — 8 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 130-160° C. avec du polysulfure alcalin, le produit obtenu en dirigeant un courant d'air dans une solution alcaline contenant du cuivre, 1 molécule de dialcoyl-p-phénylènediamine et 1 molécule de phénol.

Description. — Exemple : 120 parties de diméthylaniline sont nitrosées et le nitrosodérivé est transformé en diméthyl-p-phénylènediamine. On additionne d'une solution de 100 centimètres cubes de soude caustique concentrée, puis filtrée. On ajoute ensuite 100 parties de phénol ainsi que d'une solution de 10 parties de chlorure de cuivre dans 100 parties d'ammoniaque à environ 20 %. Puis on fait passer un courant d'air dans la solution à 10-15° C. (environ 9 litres pour 120 parties de diméthylaniline) pendant 24 heures, 30 parties du produit obtenu sous forme d'une pâte à 30 % sont diluées dans 80 % d'eau et introduites dans une solution chauffée à 90° C. de 160 parties de sulfure de sodium et de 60 parties de soufre. On continue à chauffer à 130-140° C. en remuant pendant 30 heures. La matière colorante teint le coton non mordancé en noir foncé de nuance verdâtre bleuâtre.

Préparation de matières colorantes azoïques en partant de l'acide 1 : 8-amidonaphtolsulfonique, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 336389. — 14 janvier 1903. — 14 janvier 1904. — 7 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants azimidoazoïques en faisant agir les combinaisons diazoïques de l'acide picramique ou de l'acide 6-nitro-2 amidophénol-4-sulfonate de sodium ou du 4-nitro-2-amidophénol sur l'acide 1 : 8-azimidonaphtaline-α-sulfonique en solution alcaline.

Description. — Exemple : 25,6 kil. de 6-nitro-2-amidophénol-4-sulfonate de sodium sont diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé. Puis la solution de l'azo est versée dans une solution de 26 kilogrammes d'acide 1 : 8-azimidonaphtaline-4-sulfo et de 60 kilogrammes de carbonate de sodium dans environ 60 litres d'eau. Après plusieurs heures, on chauffe lentement et on précipite par le chlorure de sodium.

Préparation d'une matière colorante monoazoïque bleu pur pour laine, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 336423. — 15 janvier 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à diazoter l'éther dialcoylique de la monoacétyl-p-diamidohydroquinone en le combinant avec de l'acide chromotropique et en éliminant ensuite le groupe acétylique.

Description. — Exemple : 4,2 gr. d'éther diméthylique de la p-amidohydroquinone acétylée sont diazotés à la manière ordinaire. Le diazo est versé dans une solution de 10 grammes d'acide chromotropique à 81 % et 15 grammes de carbonate de sodium. On ajoute 10 centimètres cubes de soude caustique, on remue pendant 2 heures ; enfin, on ajoute, après réaction, 100 grammes de soude caustique concentrée, et, on fait bouillir une demi-heure pour éliminer le groupe acétyle, puis on précipite par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus que faiblement alcaline, et, enfin on acidule par l'acide acétique.

Procédé pour la préparation de laques nouvelles, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 336433. — 20 octobre 1903. — 15 janvier. — 8 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de laques à l'aide de colorants azoïques obtenus par la combinaison de diazos de l'acide amidobenzènedisulfonique avec les acides naphtolsulfoniques.

Description. — Exemple : On met en suspension, dans 200 kilogrammes d'eau, 10 kilogrammes d'une pâte à 10 % d'hydrate d'aluminium. On y ajoute une solution aqueuse de 3 kilogrammes du colorant azoïque obtenu avec l'acide amidoazobenzènedisulfonique et de l'acide 2-naphtol-3 : 6-disulfonique en agitant. Puis on fait couler dans le mélange une solution de chlorure de baryum à 5 %. On recueille, on filtre et l'on sèche : laque nuance rouge bleuâtre.

Nouvelles matières colorantes allant du jaune foncé au brun foncé, par SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 336559. — 21 janvier 1903. — 20 janvier 1904. — 12 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes au moyen d'azoïques primaires simples dérivés du m-amidophénol.

Description. — Exemple : 17,300 kil. d'acide sulfonique para à l'état de sel de soude sont transformés en diazo avec 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite de sodium et la liqueur est coulée dans une solution de 11,500 kil. de métaamidophénol dissous dans 250 litres d'eau à une température de 5 à + 15° C. On facilite la copulation en ajoutant 50 kilogrammes d'acétate de soude. On précipite la matière colorante par le sel marin.

Procédé de préparation d'une matière colorante soufrée teignant le coton non mordancé en bleu noir, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336630. — 22 janvier 1903. — 22 janvier 1904. — 14 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre avec du soufre et des sulfures alcalins la dinitrooxydiphénylaminedichlorée

AzO² Cl

— AzH — — OH

AzO² Cl

obtenus par condensation du dinitrobenzènechloré $C^6H^3Cl_{(1)}AzO^2_{(2)}AzO^2_{(4)}$ avec du paramidophénoldichloré $C^6H^2OHCl_{(2)}AzH_{(4)}Cl_{(6)}$.

Description. — Exemple : La dinitrooxydiphénylaminedichlorée s'obtient en prenant 17,8 p. de p-amidophénoldichloré, 20,5 p. de dinitrobenzènechloré, 200 parties d'alcool, 50 parties d'acétate de sodium cristallisé, 50 parties d'eau, on chauffe à l'ébullition. La dinitrooxydiphénylamine se sépare après quelques heures d'ébullition. 19 kilogrammes de cette amine sont introduits peu à peu dans une solution chaude et concentrée de 30 kilogrammes de soufre et 75 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé. Cette solution est chauffée pendant quelques heures à 140° C. jusqu'à ce que la dinitrooxydiphénylamine dichlorée se dissolve complètement, et l'on évapore à siccité à 160-170° C. On maintient quelque temps cette température, puis on laisse refroidir et on pulvérise la masse qui peut servir directement en teinture.

Fabrication d'érythrooxyanthraquinone, d'anthrarufine et de chryzazine, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 336867. — 21 novembre 1903. — 29 janvier 1904. — 19 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les acides anthraquinone-α sulfoniques (br. fr. 333144. — 17 juin 1903) avec les oxydes ou hydrates alcalino-terreux. L'acide anthraquinone-α-monosulfonique se convertit en érythrooxyanthraquinone, l'acide anthraquinonedisulfonique 1 : 5 en anthrarufine et l'anthraquinonedisulfo-1 : 8 en chryzazine.

Description. — Exemple : Introduire dans un autoclave, muni d'un agitateur, 20 kilogrammes de sel potassique de l'acide anthraquinone-α-monosulfonique, 18 kilogrammes de chaux vive et 400 litres d'eau, puis on chauffe durant 4 à 5 heures à 190° C. On précipite par l'acide chlorhydrique pour obtenir l'érythrooxyanthraquinone. On peut employer un mélange d'alcali et d'alcalino-terreux.

Fabrication d'acide anthranilique et de ses dérivés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 336907. — 31 janvier 1903. — 1[er] février 1904. — 21 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir, à une température élevée, l'ammoniaque ou les amines primaires de la série grasse ou aromatique sur les sels alcalins ou des terres alcalines de l'acide chlorobenzoïque ou bromobenzoïque en présence de cuivre ou de sels de cuivre.

Description. — Exemple : 195 parties d'o-chlorobenzoate de potassium ou la quantité équivalente d'un autre sel alcalin de l'acide o-chloro ou o-bromobenzoïque, 250 parties d'une solution aqueuse de monométhylamine à 30 °/₀ environ, 1 partie de cuivre en poids ou la quantité équivalente d'un sel de cuivre sont chauffées sous pression à 125° C. environ pendant 1 à 2 heures. Après refroidissement, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la partie précipitée d'abord se redissolve. On filtre. L'acide méthylanthranilique obtenu est précipité par l'acétate de sodium. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 179° C.

Procédé de fabrication des o-oxyanthraquinones et des acides o-oxyanthraquinoneoxysulfoniques, par Société en commandite R. Wedekind (Allemagne), rep. par Chassevent. — (Br. 336938. — 25 novembre 1903. — 1[er] février. — 21 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en présence de l'eau sous pression avec les hydroxydes des terres alcalines, les sels alcalins ou alcalino-terreux des acides o et métasulfoniques de l'anthraquinone.

Description. — Exemple : Délayer 1 000 parties d'o-anthraquinonesulfonate de potassium industriel dans un volume double d'eau chaude dans laquelle on éteint 20 parties de chaux ; puis on ajoute 30 parties de salpêtre et 200 parties d'une solution de chlorure de calcium à 20 °/₀. On maintient à 180-200° C. dans un autoclave pendant 10 heures, puis on traite par l'eau et on précipite l'acide chlorhydrique. On obtient 66 °/₀ d'érythrooxyanthraquinone.

Production d'un acide acétyldiamidophénolsulfonique et d'un colorant noir bleuâtre pour laine susceptible d'être chromaté qui en dérive, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 337011. — 4 février 1903. — 4 février 1904. — 24 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire l'acide acétyldiamidophénolsulfonique (1 : 3 : 4 : 5) en sulfonant, nitrant et réduisant le p-acétylamidophénol, puis à combiner le diazo avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple* : 150 kilogrammes d'acétyl-p-amidophénol sont ajoutés à 40°-90° C. dans 750 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé. On chauffe 2 heures à 95° C., puis on refroidit à 30° et ensuite entre 0° et 5°, on verse lentement 210 kilogrammes d'un mélange à parties égales d'acide azotique à 40° Bé et d'acide sulfurique. Après 12 heures, on dilue dans 300 litres d'eau glacée, de manière à ce que la température ne dépasse pas 30° C. et, à cette température, on ajoute lentement de la poudre de zinc, de manière à obtenir l'acétyl-p-amidophénolsulfo. 26,8 kil. de cet acide sont diazotés avec 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21° Bé et 7 kilogrammes de nitrite à la température de 10° C. Le diazo est mélangé à 0° avec une solution de 15 kilogrammes de β-naphtol dans 300 litres d'eau et 30 kilogrammes de soude caustique. Après 12 heures, le colorant est formé et précipité par le sel marin.

Production de colorants polyazoïques au moyen de l'acide 2 : 4 : 8-**naphtylaminedisulfonique,** par Manufacture lyonnaise. — (Br. 337183. — 9 février 1903. — 9 février 1904. — 31 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le diazo de l'acide β-naphtylaminedisulfonique (2 : 4 : 8) (br. all. 65997) avec l'α-naphtylaminesulfo de Clève. Rediazotation et combinaison finale avec phénols, amines appropriés.

Description. — *Exemple :* 32,5 kil. de β-naphtylaminesulfo C. de soude sont diazotés. On ajoute à la solution chauffée à 50° C. 18 kilogrammes de chlorhydrate d'α-naphtylamine. On filtre et redissout dans la soude, puis on rediazote avec de l'acide chlorhydrique et du nitrite de sodium. On mélange le diazo avec la solution de 24,5 kil. d'acide naphtylaminesulfonique de Clève, on neutralise l'acide minéral au moyen d'acétate de sodium, on rediazote le colorant que l'on a séparé et redissous. Le diazo obtenu est séparé par filtration et mélangé avec 12,1 kil. de xylidine-p. On précipite par le sel marin.

Préparation de matières colorantes soufrées noires, par Raison commerciale Kalle et Cie (Allemagne), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337278. — 3 décembre 1903. — 11 février. — 2 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre un mélange de dérivés amidés du benzol et du nitrophénol avec des polysulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* Mélanger 40 kilogrammes de p-phénylènediamine, 15 kilogrammes d'o-nitrophénol ou son sel sodique, 25 kilogrammes de sulfure de sodium, 10 kilogrammes de soude et un peu d'eau et on chauffe, 4 à 5 heures, à 150° C. On reprend par l'eau acidulée et on filtre. Teint le coton en noir en bain de sulfure de sodium.

Production de colorants sulfurés bruns, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337316. — 26 octobre 1903. — 12 février 1904. — 4 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer avec du soufre et des sulfures alcalins ou des produits susceptibles de fournir du soufre des dérivés alkylés des métamidophénols avec des amines aromatiques ou des phénols.

Description. — *Exemple :* 14 parties de diméthylamidophénol, 11 parties de résorcine, 22 parties de soufre sont chauffées à environ 180-200° C. jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré. La masse fondue et refroidie est pulvérisée. Teint le coton non mordancé en rouge brun.

Production de nouveaux dérivés aminothioalphylés et de nouveaux colorants azoïques sulfurés qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337329. — 5 novembre 1903. — 13 février 1904. — 4 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le diazo obtenu par diazotation de dérivés diaminothiophénol avec la β-naphtylamine.

Description. — *Exemple* : 203 parties de dinitrochlorobenzène, 500 parties d'alcool sont mélangées avec une solution alcoolique de 100 parties de sulfocyanure de potassium. On chauffe au bain-marie jusqu'à formation de dinitrophénylsulfocyanure qui se sépare en grande partie sous forme de précipité jaune pâle fusible à 140-141° C. 45 parties de ce composé sont délayées dans 100 parties d'alcool et additionnées de 150 parties de sulfure d'ammonium en solution contenant 18 parties d'acide sulfhydrique. Il se forme un précipité rouge cinabre que l'on filtre, lave à l'alcool et sèche. 17 parties de cette base sont pulvérisées avec addition d'eau et d'acide chlorhydrique concentré, puis on ajoute une solution de 7 parties de nitrite. Le produit se dissout, puis on introduit la solution du diazo ainsi obtenue dans une solution refroidie de 14,5 p. de β-naphtylamine et 13 parties d'acide chlorhydrique additionnée ou non d'acétate de sodium. Teint le coton non mordancé en bain sulfuré salin en rouge.

Production de nouvelles matières colorantes substantielles tétrazoïques, par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337449. — 5 décembre 1903. — 19 février. — 9 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants tétrazoïques susceptibles d'être rediazotés en substance ou sur la fibre, consistant à copuler le tétrazo d'une molécule d'azooxyamine :

$$O\langle\begin{matrix}Az - R - AzH^2 \\ Az - R - AzH^2\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}Az - R - AzH^2 \\ \| \\ Az - R - AzH^2\end{matrix}$$

ou d'une azoamine avec 2 molécules d'acide amidonaphtolmonosulfonique (2 : 5 : 7) ou d'acide amidonaphtoldisulfo (2 : 5 : 1 : 7) avec 1 molécule d'un de ces dérivés et 1 molécule d'un sulfo de phénol ou de dérivé carboxylé de phénol ou de naphtol ou d'un dérivé amidoalphylacétylé de l'acide amidonaphtolsulfonique (2 : 5 : 7) ou disulfonique (2 : 5 : 1 : 7).

Description. — *Exemple* : 12 kilogrammes d'azotoluidine sont diazotés avec 7 kilogrammes de nitrite de sodium et 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique. La solution de tétrazo est ajoutée à une solution

de 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique (2 : 5 : 7) dans l'eau additionnée de carbonate de sodium. Ce colorant teint le coton par diazotation et développement au β-naphtol en bordeaux violet.

Procédé pour la fabrication de l'indigo, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 337634. — 26 février 1903. — 26 février. — 18 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange moléculaire de glycolide et d'acide anthranilique qui donne l'acide o-carbonique de l'anilide de l'acide glycolique

$$C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-AzH^2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\\CH^2\end{matrix}\!\!>O = C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-AzHCH^2OH\end{matrix}$$

Cet acide fondu sous forme de sel alcalin avec des alcalis fixes donne le leucoindigo qui, par oxydation, fournit l'indigo.

Description. — *Exemple :* 100 parties d'acide anthranilique, 40 parties de glycolide ou une quantité équivalente d'acide glycolique sont chauffées dans un vase approprié au bain d'huile à 180-200°. On reprend par l'eau et l'on purifie par cristallisation dans l'eau. Le produit fond à 167° C 100 parties de son sel potassique sont fondus à l'abri de l'air à 240-300° avec 300 parties de potasse caustique jusqu'à ce qu'une tâte donne de l'indigo. On reprend par 4 000 parties d'eau. On sépare l'indigo à la manière ordinaire.

Procédé de préparation de colorants nouveaux réagissant comme sensibilisateurs optiques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 337704. — 16 novembre 1903. — 27 février 1904. — 22 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants soufrés réagissant comme sensibilisateurs optiques, consistant à traiter la quinaldine, ses dérivés ou ses homologues par les éthers dialcoylés de l'acide sulfurique (R^2SO^4) ou par des éthers sulfoniques (RSO^3R) et à faire réagir les alcalis ou les alcalino-terreux sur les bases ammonium ainsi obtenues, sur des mélanges de celles-ci ou sur des mélanges de ces bases ou des ammoniums analogues préparées de la même manière et dérivées de la quinoléine.

Description. — Chauffer au bain-marie un mélange de 286 parties (2 molécules) de quinaldine et de 308 parties (2 molécules) de diéthylsulfate ($(C^2H^5)^2SO^4$) jusqu'à ce que le produit soit devenu soluble dans l'eau. On fait dissoudre la base ainsi obtenue dans 5 parties d'alcool, on y ajoute peu à peu, en chauffant au bain-marie, une solution aqueuse à 10 $^0/_0$ de 57 parties de potasse caustique. Après évaporation à siccité, on triture le produit et lave avec de l'éther et on neutralise dans l'alcool.

Production de nouveaux colorants tétrazoïques, teignant du violet au bleu, dérivés de l'acide amidonaphtoldisulfonique (2 : 5 : 1 : 7), par Société pour l'industrie chimique, à Bâle (Suisse), rep. par Armengaud aîné. — (Br. 337891. — 19 décembre 1903. — 3 mars — 2 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner 1 molécule de tétrazo d'une paradiamine aromatique, soit avec 2 molécules d'acide amidonaphtoldisulfonique (2 : 5 : 1 : 7), soit (dans un ordre quelconque) avec 1 molécule de cet acide et 1 molécule d'une amine, d'un phénol, d'un naphtol, de leurs sulfos ou de leurs dérivés carboxylés.

Description. — *Exemple :* 9,2 kil. de benzidine, 400 litres d'eau, 30 parties d'acide chlorhydrique et 7 parties de nitrite sont mélangés, on diazote et fait couler le tétrazo dans une solution refroidie de 32 kilogrammes d'acide aminonaphtoldisulfonique (2 : 5 : 1 : 7) dans l'eau additionnée de carbonate de sodium. Au bout de quelque temps, on chauffe et précipite par le sel marin. Teint le coton non mordancé en violet clair par diazotation sur fibre et développement au β-naphtol, nuances indigo solides au lavage.

Production de nouveaux colorants azoïques et production de laques à l'aide de ces colorants, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 337942. — 22 décembre 1903. — 5 mars. — 3 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner le diazo des amidoanthraquinones ou des acides amidoanthraquinonesulfoniques avec des acides naphtolsulfoniques.

Description. — *Exemple :* Mettre en suspension 22,3 kil. d'α-amidoanthraquinone finement pulvérisée dans 300 kilogrammes d'eau, diazoter à l'aide de 7 kilogrammes de nitrite et 40 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé, verser le diazo dans la solution de 32 kilogrammes d'acide 2-naphtol-6-8-disulfonique en présence de carbonate de sodium. Après 12 heures, chauffer à 70° et précipiter par le sel marin. Ce colorant est susceptible de produire des laques.

Production de colorants monoazoïques, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 338103. — 9 mars 1903. — 9 mars 1904. — 9 mai 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à copuler une p-aminomonoalcoylaniline avec la 1 : 8-dioxynaphtaline-3 : 6-disulfonique, par traitement des p-aminoalcoylanilines avec 2 molécules d'acide nitreux pour le moins, puis à combiner les alcoylphénylnitrosamines obtenues avec l'acide 1 : 8-dioxynaphtaline-3 : 6-disulfonique et à scinder au besoin par saponification le groupe nitrosé

Description. — *Exemple :* Dissoudre 19,5 kil. de chlorhydrate de monométhyl-p-phénylènediamine, soit 1/10 de molécule dans 200 litres d'eau et 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19° Bé, refroidir, puis ajouter une solution de 13,8 kil. de nitrite, soit 2/10 de molécule. Couler la solution jaune brun du diazo dans celle de 1/10 de molécule d'acide 1 : 8-dioxynaphtaline-3 : 6-disulfonique additionnée de 50 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé. Agiter une demi-heure et précipiter par le sel marin.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

1. — PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation de monoformyl-α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-sulfonique, par F. Gaess, à Fribourg (Bade). — (Br. anglais 8195. — 8 avril 1902. — 26 février 1903.)

Objet du brevet. — Préparation du dérivé monoformylé en chauffant un sel du dérivé diformylé avec l'$\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-sulfo.

Voir brevet allemand, *Moniteur scientifique*, 1904, brevets, p. 30.

Perfectionnement dans la nitration des huiles de pétrole, par Lagard Edlaun et G. Filiti, à Bucharest. — (Br. anglais 9416. — 23 avril 1902. — 16 avril 1903.)

Objet du brevet. — Nitration des fractions dont la densité dépasse 6, 8, 7 au moyen d'un mélange sulfonitrique.

Ces produits doivent pouvoir être employés comme explosifs, comme substituts du camphre dans la fabrication du celluloïde.

Préparation de nouveaux colorants et de produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (Br. anglais 12444. — 31 mai 1902. — 9 avril 1903.)

Objet du brevet. — Sulfonation des dérivés de l'indol, tels que l'α-méthylindol, etc. Le groupe SO^3H se met dans le noyau benzinique. Ces composés servent ensuite à la préparation des azoïques en les combinant aux diazoïques des amines.

Perfectionnement dans les processus d'oxydation permettant d'obtenir des aldéhydes, des cétones, des quinones, par W. Lang, à Sallke (Prusse). — (Br. anglais 18215. — 12 août 1902. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Emploi comme oxydant d'un sel manganique obtenu par oxydation électrolytique d'un sel manganeux.

Description. — Les sels manganiques sont décomposés suivant l'équation :

$$Mn^2(SO^4)^3 + H^2O = 2\,MnSO^4 + H^2SO^4 + O,$$

et peuvent servir d'oxydants pour transformer les hydrocarbures en aldéhydes. Les sels manganeux formés sont reoxydés par le courant électrique et comme à la cathode il n'y a pas de réduction on n'a pas besoin de diaphragme.

Préparation d'acides sulfoniques des aldéhydes aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par la Fabrique Sandoz. — (Br. anglais 18255. — 19 août 1902. — 12 août 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'aldéhydes sulfonées, en oxydant les acides sulfoniques des hydrocarbures en présence d'acide sulfurique anhydre.

Description. — *Exemple* : On transforme 10 kilogrammes de toluène en acide disulfonique 1,2,4, puis on ajoute 50 kilogrammes de peroxyde de manganèse finement pulvérisé à 500 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 °/₀ anhydride à la température de 15-20°, en agitant constamment. La température s'élève graduellement de 30 à 35°, puis après 48 heures, on verse sur la glace en ajoutant un peu de bisulfite de sodium. Le bioxyde de manganèse se dissout en précipitant l'acide sulfurique par la chaux et la solution filtrée est transformée en sel sodique par addition de carbonate de sodium. On peut isoler ce sel à l'état cristallin, mais la solution brute convient à tous les usages.

On a appliqué ce procédé à l'acide paratoluènesulfonique, à l'acide métaxylènedisulfonique, etc.

Procédé pour oxyder les composés organiques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 19178. — 1er septembre 1902. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Emploi des sels cériques comme oxydants, soit à l'état pur, soit à l'état naissant fournis par l'électrolyse.

Description. — Les sels cériques ou le bioxyde de cérium CeO^2 qui est renfermé dans les résidus de la fabrication des becs à incandescence, peuvent servir d'oxydants quand il s'agit de transformer les hydrocarbures en aldéhydes.

Exemple. — Dans un appareil muni d'un agitateur et d'un condenseur, on place 1 litre d'acide sulfurique à 66 °/₀ et 30 grammes de toluène. Le mélange est chauffé à 60°, puis on ajoute 200 grammes de dioxyde de cérium à 67 °/₀ de CeO^2 et on chauffe à 90°. Il se forme de la benzaldéhyde, du tolylphénylméthane, de l'anthraquinone, etc.

On peut se servir également des sels cériques et aussi des sels cériques formés par voie électrolytique.

Exemple. — Dans une cuve doublée de plomb et servant d'anode, on met de l'acide sulfurique à 20 °/₀, tenant du sulfate de cérium en dissolution (environ 2 °/₀). La cathode est un métal inattaquable. On introduit l'anthracène à oxyder et on chauffe à 70-90°, en faisant passer un courant de densité de 2 à 5 ampères par décimètre carré, la tension étant 2,9 à 3,5 v. Quand l'opération est terminée, le liquide devient jaune (couleur du sulfate cérique non réduit), on filtre l'anthraquinone et le liquide est prêt à resservir dans une nouvelle opération.

Préparation de matières colorantes nitrées orangées, par Read Holliday, J. Turner, Harry Dean. — (Br. anglais 22078. — 10 octobre. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants teignant la laine en jaune orangé et brun en traitant le

produit de la condensation du dinitrochlorobenzène avec les acides sulfoniques des amines par l'acide nitrique.

Description. — L'acide dinitrodiphénylaminesulfonique s'obtient en condensant le dinitrochlorobenzène avec l'acide sulfanilique. C'est une poudre jaune colorée teignant les fibres animales en jaune. Traitée par l'acide nitrique étendu à chaud, elle donne un produit teignant la laine en jaune verdâtre.

Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes, par Read Holliday, J. Turner, Harry Dean, à Huddersfuld. — (Br. 23514. — 28 octobre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Condensation de la déhydrothiotoluidinesulfonique et de la primuline avec les dinitrochlorobenzènes.

La condensation se fait en solution aqueuse, et la matière colorante teint la laine et le coton en jaune.

Produits de condensation des acides mellique et pyromellique avec les phénols, par O. Lieberrad. — (Br. anglais 28638. — 27 décembre 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Description. — Les acides mellique et pyromellique se condensent avec les phénols en donnant des composés susceptibles d'être chlorés, bromés, nitrés, etc. Les conditions dans lesquelles ils se forment sont les mêmes que pour la préparation des phtaléines.

2. — DIPHÉNYL ET TRIPHÉNYLMETHANE

Perfectionnements dans la préparation de colorants du diphénylnaphtylméthane, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 2694. — 4 février 1903. — 10 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants du diphénylnaphtylméthane renfermant un groupe alkyloxy en ortho par rapport au colorant central.

Description. — Les colorants renfermant un groupement OR dans le noyau naphtalénique en ortho vis-à-vis du carbone méthanique sont des verts très solides. On les obtient en condensant les tétraalkylamidobenzhydrols avec les 2-naphtol-3-6-disulfonique, puis oxydant et alcoylant ou bien *vice versa.*

Ces colorants teignent la laine en vert solide aux alcalis et à la lumière.

Perfectionnements dans la préparation des éthers des dialkylrhodamines, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 11521. — 20 mai 1902. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Ethérification de la base des rhodamines par les éthers de l'acide sulfurique.

Description. — Quand on fait réagir les éthers des acides alphylsulfoniques sur la base de la diéthylrhodamine, la réaction ne se fait qu'incomplètement par suite de l'action décomposante de l'eau contenue dans la rhodamine base.

Si l'on s'arrange de manière à enlever l'eau, l'éthérification se poursuit normalement. Pour cela, on chauffe la base à 175°, elle perd de l'eau et donne un anhydride :

C^2H^5, H, Az, O, C, Az, C^2H^5, O, CO

coloré en rouge verdâtre, et on chauffe ensuite cette base avec l'éther éthylique de l'acide paratoluènesulfonique.

3. ACRIDINES

Préparation de colorants du groupe de l'acridine, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 19486. — 30 septembre 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Traitement des acridines renfermant des groupes amidés primaires ou secondaires ou leurs leucodérivés par l'aldéhyde formique sous pression.

Description. — Ces colorants teignent le coton mordancé en jaune orangé.

Préparation de colorants de la série des acridines, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 21773. — 29 octobre 1901. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Condensation du jaune d'acridine avec les amines aromatiques en présence d'aldéhyde formique.

On chauffe le mélange sous pression à 105–110°. Les colorants teignent le coton mordancé en jaune rougeâtre.

Préparation de nouveaux dérivés de l'acridinium, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 24400. — 30 novembre 1901. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Traitement des amido ou des alkylamidoacridines par le chlorure de benzyle en présence ou en l'absence de dissolvants.

Préparation de colorants jaunes, orangés et rouges de la série de l'acridinium, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 9126. — 19 avril 1902. — 19 février 1903.)

Objet du brevet. — Traitement du leucodérivé se rattachant au tétramidoditolylméthane ou le dialkyltétramidoditolylméthane par l'alcool et l'acide chlorhydrique sous pression.

Description. — Les colorants de l'acridinium n'avaient été préparés jusqu'ici que par l'action des

éthers alphylsulfoniques ou les alkylhalogènes. On peut les obtenir d'une manière très commode en chauffant les dérivés du diphénylméthane en solution chlorhydrique diluée avec un peu d'alcool en vase clos. Les produits ainsi obtenus sont bien des dérivés de l'acridinium, car ils sont très stables vis-à vis de l'ammoniaque.

Perfectionnements dans la préparation des colorants dérivés de l'acridine, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 11666. — 22 mai 1902. — 19 mars 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux sels d'acridines solubles dans l'eau, en traitant la base libre par les acides gras monobasiques.

Description. — Un des grands avantages des acridines c'est d'avoir des sels qui sont très peu solubles. On obtient des sels solubles en traitant les bases par des acides gras (formique, acétique, butyrique, etc.), ou bien en traitant leurs chlorhydrates par les sels alcalins de ces acides.

Perfectionnements dans la préparation des colorants de la série de l'acridine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 11711. — 22 mai 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Condensation de phtalylamides avec les métadiamines en présence d'un agent de condensation. Cette opération peut être simplifiée en condensant directement l'anhydride phtalique avec les métadiamines.

Description. — *Exemple :* On chauffe 30 parties d'anhydride phtalique, 48 parties de métatoluylènediamine, 47 parties de chlorhydrate de métatoluylènediamine. Vers 145°, il se produit une réaction énergique, on chauffe alors jusque 200-210°, pendant 4 à 5 heures. La fonte est refroidie, bouillie avec 1 000 p. d'eau et 60 p. d'acide chlorhydrique, la solution filtrée est refroidie, puis précipitée par le sel.

Perfectionnements dans la préparation de colorants acridiniques, par Société pour l'industrie chimique, Bâle. — (Br. anglais 15659. — 14 juillet 1902. — 11 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Traitement du jaune d'acridine ou des autres amidoacridines par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique ou d'acides alkylsulfuriques à haute température sous pression ou en vase ouvert.

4. — AZOÏQUES

Préparation de colorants azoïques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 10243. — 3 mai 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Traitement des monoazoïques dérivés de l'acide 1,8,4-naphtylènediaminesulfo par les acides minéraux.

Description. — Les colorants dérivés de l'acide 1,8,4-naphtylènediaminesulfo ne sont pas stables et l'ébullition les décompose. Au contraire, les acides minéraux les transforment en produits stables qui semblent dérivés de l'acide 1,8-amidonaphtolsulfonique.

Exemple. — 47,2 p. du colorant azoïque obtenu en combinant l'acide naphtionique et l'acide 1,8,4-naphtylènediaminesulfo sont mélangés à 2 000 parties d'eau et 240 parties d'acide chlorhydrique, on maintient au contact pendant 18 heures à 90°. Le colorant teint la laine en violet.

Préparation de nouveaux colorants polyazoïques, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 12305. — 29 mai 1902. — 9 avril 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants noirs polyazoïques en faisant réagir un diazoïque sur un colorant disazoïque résultant de la copulation en solution acide d'un tétrazoïque, d'une p-diamine et de l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfo. Le produit intermédiaire ainsi formé est ensuite combiné à une métadiamine en solution alcaline.

Description. — Dans le brevet allemand 97437, se trouve décrite la préparation de colorants de la formule générale :

$$P \begin{cases} Az = Az - 1 : 8 \text{ amidonaphtol } 5,\ 6.\ \text{disulfo} \\ Az = Hz - \text{métadiamine } Az = Az - R \end{cases}$$

Ces colorants sont obtenus en faisant réagir un diazoïque sur un azoïque mixte formé en combinant, soit en solution alcaline ou acétique, une p-diamine avec 1 molécule de 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfo, puis finalement combinant à la métaphénylènediamine. Le présent brevet consiste à préparer un isomère de ce colorant en opérant la combinaison en milieu acide minéral. Les produits ainsi obtenus teignent le coton non mordancé en noir verdâtre très intense.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 12584. — 2 juin 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de 2-chloro-3-nitraniline 5-sulfonique en réduisant l'ortho orthodinitrochlorobenzèneparasulfonique et préparation de matières colorantes azoïques qui en dérivent.

Description. — La 2-chloro-3 nitraniline-5-sulfonique est diazotée et combinée à un naphtol, puis le colorant ainsi obtenu est traité par la soude caustique à l'ébullition. Dans ces conditions, l'atome de chlore est vraisemblablement remplacé par OH.

Préparation de colorants disazoïques secondaires dérivés des monoacétylparadiamidohydroquinones alcoylées, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 14576. — 30 juin 1902. — 21 mai 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison des dialkyléthers de la monoacétylparaamidoanthraquinone avec les acides α-naphtylamine 6 ou 7-sulfo, puis diazotation et combinaison avec le 2-amido-8-naphtol-6 sulfo et saponification du groupe acétyle.

Description. — Les éthers de l'amidohydroquinone ont été obtenus par Magatti (*Ber.*, XIV, 71),

Mulhäuser (*Ann. chem.*, CCVII, 254), Bässler (*Ber.*, XVII, 2119), au contraire, les éthers des dérivés diamidés n'ont pas encore été préparés. L'acétylamidohydroquinone ou ses éthers sont nitrés, puis réduits.

Exemple. — L'éther diméthylique de la monoacétylparadiamidohydroquinone est diazoté, puis combiné à l'α-naphtylamine 6 ou 7-sulfonique. Le composé amidoazoïque est diazoté à nouveau et combiné au β-naphtol-6 sulfonique et ensuite le groupe acétyle est saponifié. Le colorant séché teint le coton non mordancé en bleu rougeâtre qui, diazoté et développé au β-naphtol, devient bleu, vert, solide au lavage.

Le même colorant s'obtient en diazotant l'acide monoacétyl-1,4-naphtylènediamine 6 ou 7 monosulfo, rediazotant et combinant à l'acide 2-naphtol 6-sulfo. Le groupe acétyle est ensuite saponifié, le produit rediazoté et combiné à l'éther de l'amidohydroquinone :

OR

— AzH^2

OR

Préparation de colorants azoïques pour laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 15599. — 12 juillet 1902. — 28 mai 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de métadinitroparadiméthoxydiphénylméthane en condensant l'o-nitroanisol avec la formaldéhyde, réduisant les groupes nitrés, tétrazotant et combinant au β naphtol.

Description. — La condensation avec la formaldéhyde se fait à 0° en milieu sulfurique.

On dissout 157 parties d'o-nitranisol dans 500 p. à 96 $^0/_0$ d'acide sulfurique à 15-20° et on ajoute à la solution en maintenant la température entre 0 et 10°, 38 p. de formaldéhyde à 40 $^0/_0$. Le produit de condensation se sépare partiellement. On verse dans l'eau et recueille sur un filtre. Le dinitrodiméthoxydiphénylméthane ainsi obtenu et introduit graduellement dans un mélange de 250 parties de fer, 500 parties d'eau et 30 parties d'acide acétique à 30 $^0/_0$ à la température de 100°. La base fournie est précipitée par le carbonate de sodium et le précipité d'oxyde de fer et de base est filtré, puis extrait à l'alcool.

Cette base diamidée peut être employée pour préparer des couleurs sur fibre ou pour former des laques.

Préparation de colorants azoïques, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 23993. — 3 novembre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants azoïques en diazotant l'acide β_1-naphtylamine-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-sulfonique, traitant le diazoïque par un alcali et combinant avec une amine ou un phénol.

Description. — Dans le D. R. P. 66838 et 67240, les auteurs ont montré que les colorants orthooxyazoïques dérivés de l'acide α-naphtolsulfonique sont des bleus à bleu noir. On a trouvé que l'on peut préparer des orthooxyazoïques avec les acides β-naphtylaminesulfo, ces colorants renferment un groupe OH en position α_1. Quand ces acides sont diazotés et traités par les alcalis, un des groupes sulfoniques est éliminé et remplacé par OH.

Exemple. — On diazote, à la manière habituelle, 38,7 kil. d'acide β_1-naphtylamine-$\alpha_1\alpha_3\beta_4$-trisulfonique avec 6,9 kil. de nitrite, on neutralise exactement par de la soude et on ajoute un excès de carbonate. La solution passe du jaune à l'orangé et le remplacement de SO^3H par OH est rapidement terminé. Après quelque temps, on ajoute une solution de β-naphtol. Le colorant teint la laine en rouge violet, devenant noir par chromage.

Perfectionnements dans la préparation de colorants pour coton, par Weiler ter-Meer, à Uerdingen. — (Br. anglais 16138. — 21 juillet 1902. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet.— Ces polyazoïques s'obtiennent en combinant 1 molécule d'une tétrazoparadiamine, telle que la benzidine, tolidine, diamidostilbène, avec 1 molécule d'un acide naphtolmono ou disulfonique, traitant le produit par une nouvelle molécule d'un tétrazoïque en solution alcaline et finalement combinaison de colorant avec les amines ou les phénols.

Perfectionnements dans la préparation de colorants pour laine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 20000. — 12 septembre 1902. — 2 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison d'un diazoïque avec la naphtylènediamine-1,8.

Description. — La combinaison, par exemple, de l'acide naphtionique avec la 1,8-naphtylènediamine se fait à la manière ordinaire.

Ce produit obtenu peut être transformé en azimide.

Préparation d'amidophénols et de leurs dérivés azoïques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 20577. — 20 septembre 1902. — 2 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Réduction des éthers benzylés des o-nitrophénols et combinaison des azoïques des dérivés amidés ainsi obtenus avec le β naphtol.

Description. — Les azoïques ainsi obtenus sont importants parce qu'ils peuvent être employés comme pigments.

Les éthers phénoliques employés sont l'éther benzylique du nitrocrésol, ses dérivés chlorés, etc. L'application sur la fibre se fait comme dans le cas des azoïques insolubles.

Préparation d'un colorant azoïque rouge, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 23831. 31 octobre 1902. — 17 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de la chlorotoluidineparasulfonique et combinaison de son diazoïque avec le β-naphtol.

Préparation d'un nouveau dérivé du benzène et d'un azoïque qui en dérive, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 23992. — 3 novembre 1902. — 22 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de p-nitranilinehomosulfonique par nitration de l'acide o-chlorobenzylsulfonique et chauffage ultérieur avec AzH^3.

Description. — Le colorant obtenu en diazotant et combinant au β-naphtol est insoluble dans l'eau et convient à la préparation des laques.

Préparation de colorants monoazoïques pour laine, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (Br. anglais 633. — 9 janvier 1903. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Diazotation des éthers alkylés de la monoacétyl-p-diamidohydroquinone et combinaison avec l'acide chromotropique.

Description. — On ne connaît pas jusqu'ici de monoazoïques de nuance bleu vert. Le colorant nouveau

OR, OH OH; AzH^2 — (C₆H₂)(OR)(OR) — Az = Az — ($C_{10}H_3$)(OH)(OH)(SO^3H)(SO^3H)

est un bleu très pur, pouvant facilement, sur laine, être rongé. En l'additionnant d'un azoïque jaune, on arrive à des verts également faciles à ronger.

Ces colorants s'obtiennent en diazotant l'éther dialkylé de la monoacétyl p-diamidohydroquinone et combinant à l'acide chromotropique, ou encore en diazotant le dérivé nitroamidé combinant à l'acide chromotropique et réduisant par le sulfite de soude.

Préparation de colorants azoïques dérivés de l'acide 1,8 azimidonaphtaline-4-sulfonique, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (Br. anglais 953. — 14 janvier 1903. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — On fait réagir l'acide diazopicramique sur l'acide 1,8-azimidonaphtaline 4 sulfonique.

Voir le brevet français correspondant. *Moniteur scientifique*, 1904, brevets, p. 58.

Préparation de colorants par la combinaison de dérivés diazoïques avec les acétyl ou formyl-p-amidophénols, par DAHL et Cie. — (Br. anglais 2991. — 9 février 1903. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'α-naphtylamine, l'acide 1,4-naphtylaminesulfonique diazotés avec l'acétyl p-amidophénol ou ses dérivés.

Description. — Tandis que le p-amidophénol ne peut pas être combiné aux diazoïques, son dérivé acétylé s'y combine facilement et les colorants ainsi préparés fixés sur laine, donnent des noirs et des bleus intenses après chromage.

Perfectionnements dans la préparation de colorants polyazoïques, par Léopold CASSELLA. — (Br. anglais 3654. — 16 février 1903. — 17 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de polyazoïques en combinant les diazoïques de l'acide 2,4,8-naphtylaminedisulfo avec l'α-naphtylamine, diazotant et combinant avec l'acide de Clève, diazotant à nouveau et combinant à une amine ou à un phénol.

Description. — Ces colorants teignent le coton sans mordant en bleu.

Perfectionnements dans la préparation des disazoïques, par K. ŒHLER, à Offenbach. — (Br. anglais 5792. — 12 mars 1903. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison d'une molécule d'une tétrazodiamine avec 2 molécules de la glycine d'un amidonaphtol mono ou disulfonique.

Description. — L'acide monochloracétique se combine aux amidonaphtols pour donner des glycides. Ces glycides sont susceptibles d'être combinés aux diazoïques pour donner des colorants en général plus solubles que les produits correspondants ne renfermant pas le reste $CH^2 — CO^2H$, de plus, leur nuance est légèrement différente.

Préparation de colorants monoazoïques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 7396. — 30 mars 1903. — 18 février 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide diazoanthranilique avec le p-crésol.

Description. — Ce colorant teint les fibres animales et les teintures traitées par les sels de chrome donnent des bruns rougeâtres très solides.

Préparation de monoazoïques teignant sur mordants, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (Br. anglais 8406. — 11 avril 1903. — 17 février 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque du p-nitro-o-amidophénol ou de ses dérivés sulfurés ou carboxylés avec un azoïque, puis réduction du groupe nitré. Le même résultat est obtenu si l'on part du diazoïque du p-acétylamido-o amidophénol.

Description. — Ces colorants ont la formule générale :

OH; (C₆H₃) — Az = Az — X; AzH^2

Le groupe amidé libre leur communique la propriété inattendue d'être très solides au savon et au lavage.

Par un chromage, ils deviennent de plus en plus foncés.

Il y a deux procédés pour les obtenir :

1° On combine le diazo-p-nitro-o-amidophénol à un composant quelconque, ce qui donne :

OH — (benzene ring) — Az = Az — X ; AzO^2

qu'il suffit de réduire ; ou bien 2° on part du dérivé acétylamidé et on saponifie finalement le composé :

OH — (benzene ring) — Az = Az ; $AzH(C^2H^3O)$

Les teintes, après chromage, sont principalement des noirs.

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par K. Œhler. — (Br. anglais 8575. — 15 avril 1903. — 4 février 1904.)

Objet du brevet. — Diazotation des nitro o amidophénols et combinaison en solution alcaline avec les monoazoïques résultant de la combinaison en solution acide de diazoïques benzéniques avec l'acide 2,5-amidonaphtol 7-sulfonique.

Description. — Le colorant formé par l'acide picramique, l'acide 2,5,7-amidonaphtolsulfonique-β-naphtylamine-3,6-disulfo teint la laine en donnant, après chromage, un bleu noir.

Préparation de dérivés de l'acide o-amidophénolsulfonique et de matières colorantes s'y rattachant, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 3182. — 10 février 1903. — 10 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide acétyldiamidophénol-sulfo (1,3,4,5) en sulfonant, nitrant et réduisant le p-acétylamidophénol.

Description. — Quand on dissout l'acétyl-p-amidophénol dans l'acide sulfurique, il se forme quantitativement un acide sulfonique, celui-ci, par nitration, donne un mononitré qui est facilement transformé en :

AzH^2 ; $(C^2H^3O)AzH$ — (benzene ring) — OH ; — SO^3H

Ce dérivé réagit avec l'acide nitreux et se combine ensuite aux amines et aux phénols. Les colorants, après chromage, sont des noirs ou des bleus noirs.

Préparation de nouveaux colorants monoazoïques, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (Br. anglais 14113. — 24 juin 1903. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque d'un éther d'un acidyldiamidophénol ou d'un éther d'un nitroamidophénol avec un acide péridioxynaphtalinemonosulfonique.

Description. — On combine les éthers diazotés suivants :

OR ; AzH^2 — (benzene ring) — $AzH(COCH^3)$

ou

OR ; AzO^2 — (benzene ring) — AzH^2

avec les péridioxynaphtalines. Les colorants ainsi obtenus teignent la laine. On les traite par les agents d'alcoylation, ce qui rend leur nuance plus verte et augmente leur solidité.

Préparation de nitroalphylacidylamidonaphtolsulfoniques, disulfoniques, etc., par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (Br. anglais 24936. — 16 novembre 1903. — 17 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Réaction d'un chlorure d'acide nitré sur l'acide 2,5 amidonaphtol-1,7-disulfonique et emploi des nouveaux dérivés comme composants pour diazoïques.

Description. — Dans le brevet 13778 de 1902 (*Moniteur scientifique*, 1903, brevets, p. 138), on a déjà décrit les mêmes réactions pour l'acide amidonaphtolsulfo-2,5,7. Dans le présent brevet, on emploie l'acide 2,5-amidonaphtol-1,7 disulfonique.

Préparation de nouveaux colorants tétrazoïques directs, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (Br anglais 27630. — 16 décembre 1903. — 28 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison du tétrazodérivé d'une azoxyamine ou d'une azoamine avec 2 molécules d'un acide amidonaphtolsulfonique 2,5,7 ou 2,5,1,7-disulfo.

Description. — *Exemple :* On diazote 32,9 kil. d'azoxytoluidine préparée au moyen de la p-nitroortholuidine et on ajoute cette solution à 48 kilogrammes d'acide 2,5,7-amidonaphtolsulfo. Le colorant teint le coton en orangé rouge et par diazotation sur fibre et traitement au β-naphtol il donne un bordeau foncé.

Préparation de nouveaux colorants tétrazoïques au moyen de l'acide 2,5,5,7 **amidonaphtoldisulfo.** — (Br. anglais 28033. — 21 décembre 1903. — 11 février 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de 1 molécule d'une tétrazodiamine avec 2 molécules d'acide amidonaphtol 2 5,7 ou avec 1 molécule de ce dernier et 1 molécule d'un autre dérivé.

Description. — Les nuances de ces colorants varient du violet au bleu. Ils peuvent être diazotés sur fibre et combinés au β naphtol.

Préparation de nouveaux colorants polyazoïques, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 20375. — 18 septembre 1902. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Réaction d'un diazoïque sur un azoïque mixte résultant de la combinaison d'une tétrazodiamine en milieu acide avec l'acide 1,8-amidonaphtol-3,6-disulfo et combinaison du produit intermédiaire avec l'α ou la β-naphtylamine ou le naphtol en milieu alcalin.

Ces nouveaux polyazoïques teignent le coton sans mordant en noir solide.

5. — ANTHRACÈNE

Préparation de dérivés du naphtacène et de produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 9038. — 18 avril 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide α oxynaphtoylbenzoïque en condensant l'anhydride phtalique avec l'α-naphtol en milieu sulfurique en présence ou non d'acide borique. Le même acide s'obtient en traitant les naphtolphtalides par les alcalis fondus. Enfin transformation des acides naphtoylbenzoïques en naphtacènequinones en les chauffant avec de l'acide fumant.

Voir le brevet allemand correspondant 134985. *Moniteur scientifique*, 1904, brevets, p. 52.

Perfectionnements dans la préparation de colorants de la série de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 11403. — 17 mai 1902. — 12 mars 1903.)

Objet du brevet. — Condensation des acides purpurinesulfoniques avec les amines aromatiques à une température inférieure à 120°.

Description. — Dans le brevet anglais 4961, de 1895, on a décrit des produits insolubles résultant de la condensation d'acides purpurines sulfoniques avec les amines aromatiques. L'insolubilité résultait sans doute du départ du groupe SO^3H ; on arrive à des colorants solubles en condensant à la température de 90-120° et ceux ci sont différents des produits résultant de la sulfonation des dérivés insolubles.

Ces colorants teignent la laine et après chromage fournissent surtout des verts solides.

Préparation d'éthers de l'anthrachryzone et de leurs dérivés nitrés et amidés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 19894. — 11 septembre 1902. — 25 juin 1903.)

Objet du brevet. — Traitement du sel sodique par les éthers sulfuriques neutres, sulfonation, nitration et réduction.

Description. — L'alcoylation se fait particulièrement bien quand on traite le sel sodique solide par le sulfate de méthyle. Les éthers ainsi obtenus, traités par l'acide sulfurique fumant, sont sulfonés, puis si dans la même solution on ajoute de l'acide nitrique, on obtient le dérivé dinitrosulfonique. Enfin, celui-ci réduit fournit l'éther diamidoanthrachryzonedisulfonique qui teint la laine en bleu.

Voir les brevets correspondants, D. R. P. 139424 et 139425, *M. S.*, 1904, brevets, p. 55.)

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 24427, — 7 novembre 1902. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Oxydation des α-alphylamidoanthraquinones possédant un groupement OH en ortho par rapport au groupe alphylamidé.

Description. — Ces colorants semblent se former d'après l'équation suivante :

AzH — C_6H_5 ; CO, CO ; — OH + O = AzH ; CO, CO ; O

Exemple. — On ajoute 10 parties de 1-phénylamido-2-oxyanthraquinone obtenue par la condensation de la 1-nitro-2-oxyanthraquinone avec l'aniline, dans 100-200 parties d'acide acétique bouillant et on ajoute lentement une solution d'acide chromique à 3 °/₀ jusqu'à ce que la solution soit devenue violette. En refroidissant, le nouveau produit se précipite.

Ces nouveaux colorants peuvent être sulfonés et teignent alors la laine chromée de violet à vert.

Perfectionnement dans la préparation de dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (Br. anglais 25024. — 14 novembre 1902. — 20 août 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux acides oxyanthraquinonesulfoniques contenant le groupe SO^3H en position α et β, procédé consistant à traiter les α-oxyanthraquinones par les agents de sulfonation. Ces nouveaux acides sont ensuite condensés avec les amines aromatiques.

Description. — L'érythrooxyanthraquinone, l'anthrarufine, la chrysazine, etc., traités par les agents de sulfonation donnent de nouveaux acides renfermant les groupes sulfonés en position α et β. Les produits de condensation avec les amines teignent la laine en bleu ou vert.

Préparation de colorants verts de la série de l'anthraquinone, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 7353. — 30 mars 1903. — 11 février 1904.)

Objet du brevet. — Condensation de la 1,4,5,8-leucotétraoxyanthraquinone avec une amine aromatique.

Description. — La réduction de la dinitro-α-dioxyanthraquinone fournit la 1,4,5,8-leucotétraoxyan-

thraquinone. Ce produit, chauffé avec les amines aromatiques, donne un produit de condensation qui, sulfoné, teint la laine en vert très pur.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 7394. — 30 mars 1903. — 4 février 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de nouveaux acides polyhydroxyanthraquinonesulfoniques en faisant agir sur les acides anthraquinone-β-sulfoniques l'acide sulfurique concentré et un sel de mercure en présence d'acide nitreux, d'acide phosphorique ou arsénique. Enfin, condensation avec des amines aromatiques.

Exemple. — On introduit lentement 10 parties de nitrite de soude dans 120 parties d'acide sulfurique à 96 %, puis 10 parties d'acide anthraquinone-β-sulfonique et 1 partie d'acide arsénique à environ 65 % As^2O^5, puis 1 partie 1/5 de sulfate de mercure. On chauffe le tout graduellement à 200° et l'opération est terminée lorsqu'un essai se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge sang. Quand cela est atteint, on refroidit, verse dans l'eau, fait bouillir et précipite par le sel marin.

Perfectionnements dans la préparation de colorants de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 20151. — 18 septembre 1903. — 4 février 1904.)

Objet du brevet. — Condensation des acides polyhydroxyanthraquinonesulfoniques avec les amines aromatiques.

Description. — Les acides décrits dans le brevet 7394 précédent se condensent avec les amines aromatiques donnant des colorants pour laine.

6. — INDIGO

Préparation de bromindigo et de bromoleucoindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 10516. — 7 mai 1902. — 12 mars 1903.)

Objet du brevet. — Action du brome sur le leucoindigo.

Description. — Le brome agissant sur le leucoindigo, même en présence d'eau, donne un bromoleucoindigo. Suivant les proportions d'halogène, le produit obtenu est un mono ou un di, cependant comme il n'y a pas de méthode pour séparer le mono du di ou du leuco, on n'est pas certain s'il se fait un mélange de dibromé et d'indigo inaltéré ou un mélange de di et de mono.

Préparation de produits solubles dans l'eau dérivés de la nitrophényllactylcétone, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 11522. — 20 mai 1902. — 10 mars 1903.)

Objet du brevet. — Mélange de cette cétone ou de ses homologues avec un sel alcalin de l'acide benzylanilinesulfonique.

Description. — On sait qu'en condensant l'aldéhyde o-nitrobenzoïque avec l'acétone en présence de soude, le dérivé obtenu est facilement transformé en indigo. Ce produit conviendrait parfaitement à la production d'indigo sur la fibre s'il n'était pas insoluble. On obtient un produit soluble en le mélangeant à un sel alcalin de l'acide benzylanilinesulfonique. La proportion est environ la suivante : 1 partie de benzylanilinesulfonique pour 2 parties de l'o-nitrophényllactylcétone.

Perfectionnements dans la préparation de produits de substitution bromés de l'indigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 13429 — 13 juin 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Action de l'indigo sur l'amidon bromé.

Description. — Le brome, en agissant sur l'amidon, donne un produit orangé foncé ; celui-ci en réagissant sur l'indigo donne du bromoindigo. Il ne se dégage pas d'acide bromhydrique, car il est retenu par l'amidon qui devient ainsi facilement soluble dans l'eau.

Perfectionnements dans la préparation d'indigo bromé, par les Farbwerke, de Hœchst. —(Br. anglais 13430. — 13 juin 1902. — 14 mai 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés bromés de l'indigo en faisant réagir les vapeurs de brome sur l'indigo en présence d'acide sulfurique étendu, d'acide bromhydrique, d'acide chlorhydrique ou même d'eau. En faisant réagir le brome sur le sulfate d'indigo.

Description. — On avait indiqué jusqu'ici que l'indigo ne peut être bromé qu'en l'absence d'eau, qu'en présence de l'humidité il se fait de la bromoisatine. En opérant dans certaines conditions, on arrive à préparer par ce procédé du bromoindigo.

Perfectionnements dans la préparation d'indol et de dérivés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 14606. — 30 juin 1902. — 12 mars 1903.)

Objet du brevet. — Fusion d'un composé renfermant le groupement R — Az — CH^2 — CO avec les alcalis en présence ou non d'un agent réducteur.

Description. — *Exemple :* On mélange finement 200 parties phénylglycineorthocarbonique et 500 parties de potasse caustique et on chauffe pendant 2 heures à 290°. Le produit refroidi est dissous dans 200 fois son poids d'eau et oxydé par un courant d'air jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'indigo. La liqueur filtrée est extraite à l'éther ou à la benzine ou bien est distillée à la vapeur d'eau. L'indol qui passe est isolé en ajoutant une solution d'acide picrique à 1 % et de l'acide sulfurique. On peut également employer le sel de sodium.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Procédé pour la production de suie. David John Ogilvi, à Cincinnati, États-Unis. — (Br. allemand 148258, du 30 juillet 1902.)

La flamme produite par la combustion d'hydrocarbures solides, liquides ou gazeux est écrasée contre une surface d'eau et la suie formée est séparée par filtration. Pour faciliter l'opération, l'eau est additionnée d'hydrates et de carbonates alcalins, ou de chlorures métalliques, d'acide acétique, etc.

Procédé pour la production d'hydrosulfites alcalins. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 148125, du 19 novembre 1902.)

On fait agir l'anhydride sulfureux sur les métaux alcalins, soit sur leurs alliages, en employant un dissolvant sur lequel ces métaux ou alliages sont sans action.

Procédé pour l'obtention directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon. Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rœssler, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 148046, du 13 février 1901 ; addition au brevet 126241, du 16 septembre 1900.)

La modification apportée au brevet principal, consiste en ce que l'amide alcalin qui se forme en premier lieu est transformé, par l'action du charbon à la température située entre 350 et 600°, en cyanamide alcalin beaucoup plus stable. En élevant ensuite la température et ajoutant de nouvelles quantités de charbon, on converti le cyanamide alcalin en cyanure.

Procédé pour la production de lactates d'antimoine et de métaux alcalins ou alcalino-terreux. Aktien-Gesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik, Richard Mayer, à Reval, Russie. — (Br. allemand 148069, du 27 octobre 1901 ; addition au br. 136135, du 17 avril 1901.)

Les lactates acides alcalins ou alcalino-terreux sont agités en solution avec de l'antimoine en présence d'air.

Procédé pour la production de chlore au moyen d'acide chlorhydrique et d'air ou d'oxygène. Dr Hugo Ditz et B. M. Margosches, à Brünn. — (Br. allemand 150226, du 15 juin 1902.)

On fait passer un mélange d'acide chlorhydrique et d'air ou d'oxygène sur une masse de contact chauffée à la température de 300 à 600°. Cette masse de contact est formée par les oxydes ou les sels (les chlorures) des métaux rares (thorium, cérium, lanthane, praséodyme, néodyme, yttrium, etc.), seuls ou mélangés avec d'autres substances. Une masse particulièrement active s'obtient en transformant en chlorures les oxalates ou autres sels de terres rares résultant de la fabrication de sels de thorium.

Procédé pour la production de cyanamide alcalin. Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 148045, du 13 février 1901.)

On fait agir du charbon ou des matériaux carbonacés sur l'amide alcalin à une température inférieure à celle de la formation du cyanure correspondant.

Procédé pour revivifier la masse de contact en platine employée dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 148196, du 26 juillet 1902.)

La masse de contact devenue inactive est traitée à haute température par un courant d'anhydride sulfureux seul ou en présence d'autres gaz plus ou moins riches en oxygène.

Procédé pour la production d'oxyde de sodium. Basler chemische Fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 148784, du 10 août 1902.)

On fait chauffer un mélange de peroxyde de sodium et de sodium métallique en proportions moléculaires en présence d'une petite quantité de soude caustique.

Procédé pour la production de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, soit de combinaisons d'acide titanique et d'acide lactique. Dr Carl Dreher, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 149557, du 17 octobre 1901 ; addition au brevet 136009, du 17 octobre 1901.)

On obtient ces solutions en faisant agir l'acide lactique ou les lactates en solution très concentrée sur l'hydrate d'acide titanique fraîchement précipité. Les solutions ainsi obtenues peuvent être neutralisées par les carbonates alcalins ou alcalinoterreux, sans que l'acide titanique soit précipité.

Procédé pour la production d'alcool au moyen d'acétylène. La Société S. Jay et Cie, à Paris. — Br. allemand 149893, du 21 juin 1902.)

On traite par l'ozone un mélange fortement refroidi de 1 vol. d'acétylène et de 4 volumes d'hydrogène.

Procédé pour éliminer l'acide sulfurique combiné. Hans Reisert, à Cologne. — Br. allemand 149986, du 4 février 1902).

L'eau tenant en solution l'acide sulfurique combiné traverse une couche de carbonate de baryte pulvérisé.

Procédé pour la production de nitrate d'ammoniaque au moyen de nitrate alcalin et de sulfate d'ammoniaque. Dr Carl Roh, à Francfort. — (Br. allemand 149026, du 3 février 1903.)

Le sulfate d'ammoniaque est traité par un grand excès de nitrate alcalin dans le but de restreindre la formation de sels ammoniacaux doubles et d'augmenter le rendement en nitrate d'ammoniaque.

Procédé et appareil pour la production de cyanures. The Ampere Electro-Chemical-Company, à Partchester, Etats-Unis. — (Br. allemand 149594, du 24 avril 1900.)

On fait fondre à la chaleur du four électrique un mélange de carbure de calcium et de coke grossièrement concassé. On abaisse ensuite la température et on traite la masse par un courant d'azote.

Procédé pour la production d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique au moyen de substances de contact. Victor Hölbling, à Vienne et Dr Hugo Dietz, à Brünn. — (Br. allemand 149677, du 27 janvier 1903 ; addition au br. 142144, du 9 avril 1902.)

Pour augmenter le rendement en anhydride sulfurique, la masse de contact, décrite dans le brevet 142144 et formée par des mélanges contenant les sulfates de didyme et de praséodyme, est traitée par les sulfates de ces terres rares jusqu'à ce que le rendement en anhydride sulfurique atteigne son maximum.

Procédé pour la production directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon. Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rœssler, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 149678, du 13 février 1901 ; addition au br. 126241, du 16 septembre 1900.)

A la place du carbone sous forme de charbon, on peut employer des composés carbonés liquides ou gazeux.

Procédé pour la production de composés azotés, en particulier, de composés cyanogénés au moyen d'azote atmosphérique, de charbon et d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux. Dr Hermann Mehner, à Berlin. — (Br. allemand 151644, du 15 mai 1900.)

Un métal fondu ou une scorie en fusion traverse un appareil alimenté de gaz de générateur et contenant du charbon et des hydrates alcalins ou alcalino-terreux.

Procédé pour l'extraction continue d'ammoniaque des eaux résiduaires au moyen d'un courant de gaz chaud. Christoff Kremer, à Francfort-s/M. — Br. allemand 151980, du 22 octobre 1902.)

L'eau traitée par un lait de chaux traverse un appareil contenant des plaques percées et arrangées l'une au-dessus de l'autre et rencontre un courant d'air chaud qui entraîne l'ammoniaque.

Procédé pour l'obtention de carbonate de strontiane au moyen de résidus de strontiane. Dr Fritz Gaertner, à Uelzen. — (Br. allemand 150543, du 19 octobre 1901.)

On fait fondre les résidus de strontiane avec du chlorure de magnésium. Il se forme du chlorure de strontium et de la magnésie qui sont séparés par lixiviation.

Pour utiliser la magnésie, on peut suivre deux voies. 1° On fait passer un courant d'acide carbonique dans le mélange magnésien, et on traite le carbonate de magnésie obtenu par la solution de chlorure de strontium. Le carbonate de strontiane formé est séparé par le filtre, et le chlorure de magnésium est utilisé pour une nouvelle opération. 2° On traite le mélange magnésien par le chlorure de calcium et on y fait passer un courant d'acide carbonique. Il se forme du chlorure de magnésium et du carbonate de chaux. Le chlorure de magnésium est traité par la chaux et fournit de la magnésie qui est utilisée comme il vient d'être indiqué, etc. On est donc en présence d'un procédé « circulaire ».

Procédé pour la production du cyanamidure de calcium. Cyanid-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 150878, du 22 mars 1902).

On traite le carbure de calcium par l'azote à une température inférieure au point de fusion du carbure, mais supérieure à celle nécessaire pour la fixation de l'azote (à peu près 200°). Il convient d'ajouter du charbon au carbure de calcium.

Procédé pour la production d'acide cyanhydrique au moyen d'ammoniaque et d'hydrocarbures volatils, avec emploi d'une substance de contact. Dr Hermann Charles Woltereck, à Londres. — (Br. allemand 151130, du 3 juin 1903)

Les gaz employés sont parfaitement séchés et la réaction se passe en présence d'hydrogène.

Procédé pour briqueter le sel de roche. Théodore Reinde, à Leopoldshall, à Stassfurt. — (Br. allemand 151131, du 18 février 1903)

Le sel de roche en poudre est mouillé et additionné de 1 $^0/_0$ de magnésie. Le mélange est comprimé dans des moules et séché à la température de 80 à 100°.

Procédé pour transformer le chromite en bichromate de potasse. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 151132, du 28 décembre 1902.)

Le fer chromé ou chromite est fondu avec la potasse caustique en présence d'air. La réaction commence à 300° et s'achève à 500°.

La masse fondue est reprise par l'eau, la solution obtenue est purifiée au moyen de chaux, la portion filtrée est évaporée. Le bichromate de potasse formé se dépose quantitativement.

Procédé pour solidifier des liquides au moyen de savons sodiques contenant du silicate de soude. C. Raynaud, à Spy, Belgique. — (Br. allemand 151594, du 1 août 1902.)

Les liquides-alcools ou hydrocarbures sont traités par du savon sodique chargé de 500 à 600 $^0/_0$ de silicate de soude.

Procédé pour la production de blanc de plomb au moyen de vapeurs qui se volatilisent dans la fabrication d'alcool et de levure pressée. Dr Albert MUNSCHE, à Altona. — (Br. allemand 151514, du 17 juillet 1903.)

Les vapeurs alcooliques sont acétifiées dans des appareils spéciaux avec emploi d'air comprimé et les vapeurs acides sont amenées dans des chambres contenant de l'oxyde de plomb.

Production de bioxyde d'azote et d'acide azotique. G. PAULING, à Obbernhau. — Br. anglais 21828, du 7 octobre 1902.)

On chauffe un mélange d'air et de vapeur d'eau ou de gaz tonnant jusqu'à ce que l'eau et les gaz se soient dissociés. On obtiendrait ainsi du bioxyde d'azote et de l'acide azotique. Le mélange traverse un tube de porcelaine à parois mince et chauffé à blanc. L'hydrogène diffuse à travers les parois du tube et peut être recueilli, tandis que l'oxygène oxyde l'azote.

Procédé pour l'obtention de sulfocyanure de calcium. C. C. CARPENTER, à Londres. — (Br. anglais 22710, du 18 octobre 1902.)

On obtient du sulfocyanure de calcium en faisant passer des gaz contenant des sulfocyanures organiques sur un mélange de chaux éteinte et de soufre. Les matériaux peuvent être mélangés à l'état humide et employés comme masse pour épurer le gaz.

Procédé de fabrication de verre liquide. I. J. BRONN, à Matrei, près Innsbruck. — (Br. anglais 24237, du 5 novembre 1902.)

On fait fondre au four électrique un mélange de sable et de carbonates ou sulfates alcalins et on y ajoute du charbon. Lorsqu'on opère sur des carbonates alcalins, on ajoute 3 % de briquettes de charbon concassées et contenant 43 % environ de carbone. Il faut éviter d'employer un excès de carbonate pour ne pas rendre les matériaux trop fusibles. Lorsqu'on emploie des sulfates alcalins, il faut éviter un excès de carbone pour ne pas faciliter la formation de sulfures alcalins. On peut aussi ajouter aux sulfates une certaine quantité de chlorures, et, dans ce cas, on peut recueillir les vapeurs acides.

Procédé pour la production de sulfocyanures. J. TCHERNIAC, à Fribourg en Brisgau. — Br. anglais 24767, du 11 novembre 1902.)

Les sulfocyanures sont extraits du gaz de houille brut ou d'autres gaz qui renferment du cyanogène, ainsi que des gaz contenant de l'ammoniaque et du sulfure de carbone. Lorsqu'on a affaire au gaz de houille, qui contient de l'hydrogène sulfuré en même temps que des composés cyanogénés, on le fait passer dans une solution contenant de la magnésie, du carbonate de magnésie ou un carbonate double de magnésie et d'ammoniaque. Il se forme du sulfocyanure de magnésium qui cristallise par évaporation de la solution filtrée. Les gaz renfermant du sulfure de carbone et de l'ammoniaque fournissent également du sulfocyanure de magnésium.

Le même corps s'obtient lorsqu'on chauffe en vase clos à 110° un mélange d'ammoniaque, de sulfure de carbone et de magnésie en excès. Si le gaz traité ne contient pas de dérivés sulfurés, on ajoute à la magnésie un sulfure ou un polysulfure.

Le sulfocyanure de magnésium peut être transformé en sulfocyanures alcalins par digestion avec les carbonates correspondants.

Procédé pour la production de composés d'aluminium. H. SPENCE, P. SPENCE et FILS, à Manchester. — (Br. anglais 25683, du 22 novembre 1902.)

Il s'agit de l'obtention d'un sulfate d'alumine basique et soluble dans l'eau chaude et froide, à côté de sulfate d'alumine normal et d'alun ammoniacal. A cet effet, on fait passer de l'ammoniaque dans une solution chaude de sulfate d'alumine de manière à former un alun au dépens du sixième environ de la quantité totale d'acide sulfurique en présence. On a donc du sulfate d'alumine non attaqué, de l'alun ammoniacal et du sulfate basique d'alumine :

$$2\,Al^2(SO^4)^3 + 2\,AzH^3 + 2\,H^2O = Al^2(SO^4)^3(AzH^4)^2SO^4 = Al^2O(SO^4)^2.$$

On peut augmenter la proportion de sulfate basique en employant dès le début un mélange de sulfate et d'hydrate d'alumine en excès.

Par le refroidissement, l'alun cristallise le premier. La liqueur mère, qui contient le sulfate basique, est concentrée, de préférence dans le vide, jusqu'à densité de 1,45 à 70° environ. En refroidissant, elle laisse déposer le sulfate basique.

Procédé pour l'obtention de composés ferrocyanogénés. G. E. DAVIS, Knutsford, Cheshire. — (Br. anglais 26566, de 2 décembre 1902.)

Les eaux ammoniacales résultant de la fabrication du gaz de houille sont traitées par un sel ferreux soluble — sulfate ou chlorure. Le dépôt de carbonate et de sulfure de fer formé est séparé par filtration et mélangé avec un carbonate alcalin dans la proportion de 5 molécules de carbonate pour 4 molécules de sel de fer mis en opération. Le mélange est traité par le gaz carbonique contenant des dérivés cyanogénés. Dès que l'alcalinité de la solution a disparu, le tout est transvasé dans une cornue [br. anglais 16349 (1888)], l'ammoniaque et les sels ammoniacaux volatils sont chassés par distillation et recueillis. Le résidu qui est formé par une solution de ferrocyanure alcalin et du ferrocyanure double de fer et de sodium insoluble est filtré, et la portion filtrée est évaporée et abandonnée à la cristallisation. Les cristaux sont lavés par une solution chaude de ferrocyanure de potassium et recristallisés.

Le ferrocyanure double de fer et de sodium est traité à froid par un alcali caustique en quantité suffisante pour éliminer le fer basique. Il se forme un ferrocyanure alcalin soluble et de l'hydrate ferrique.

Procédé pour l'obtention d'acides organiques. N. Zelinsky, à Moscou. — (Br. anglais 27899, du 17 décembre 1902.)

On fait agir sur des hydrocarbures chlorés du magnésium métallique et de l'acide carbonique. Les acides formés peuvent être combinés à la glycérine pour former des corps gras ou transformés en sels, savons, etc. Exemple : La fraction de pétrole bouillant entre 115 et 120° est traitée par le chlore et fournit un mélange dont la composition est exprimée par la formule

$$C^8H^{17}Cl + C^8H^{15}Cl.$$

Ce mélange est dissous dans 3 à 4 fois son volume d'éther, additionné de magnésium en poudre, le mélange est fortement refroidi et traité par l'acide carbonique. Après avoir éliminé la majeure partie de l'éther par distillation, on acidule le résidu par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, on décante la couche éthérée qui se sépare et on ajoute de l'acide en excès. On obtient ainsi des acides répondant aux formules $C^8H^{17}COOH$ et $C^8H^{15}COOH$. Les fractions de pétrole bouillant entre 80 et 85° et entre 100 et 105° fournissent des acides en $C^6H^{11}COOH$ et $C^7H^{13}COOH$.

Procédé pour obtenir et isoler des composés de titane. C. Dreher, à Fribourg en Brisgau. — (Br. anglais 1835, du 26 janvier 1903.)

Les matériaux bruts renfermant du fer, de l'aluminium et autres impuretés à côté du titane sont dissous dans l'acide sulfurique, dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide oxalique ou dans une solution de bisulfate alcalin, et la solution obtenue est traitée par l'hydrogène naissant. En neutralisant la solution, le titane se sépare sous forme d'un précipité bleuâtre. Ce précipité, qui représente un sous oxyde de titane (?), peut-être employé comme réducteur en impression sur tissus.

Obtention de sulfate de cuivre par sulfuration directe des minerais de cuivre. G. Gin, à Paris. — (Br. anglais 5230, du 6 mars 1904.)

Les minerais de cuivre sont grillés dans un four à moufle dans une atmosphère oxydante, ce qui a pour résultat de transformer une partie du minerai en sulfate. Le restant du soufre contenu dans le minerai se dégage sous forme d'anhydride sulfureux en laissant de l'oxyde de cuivre. Les gaz sortant du four sont additionnés d'air et ramenés sur la masse grillée au fur et à mesure que celle-ci se refroidit graduellement. La transformation s'opère à une température qui ne descend pas au-dessous de 500°, mais qui est suffisamment élevée pour empêcher la formation de sulfate ferreux.

La masse est épuisée par l'eau, la solution obtenue est chauffée à 90° et traitée par du minerai complètement oxydé et contenant par conséquent son cuivre sous forme d'oxyde. Il se produit alors la réaction suivante :

$$Fe^2SO^{62} + CuO = Fe^2O^3 + CuSO^4$$
$$Fe^2(SO^4)^3 + 3CuO = Fe^2O^3 + 3\,CuSO^4.$$

Procédé pour la production de composés contenant du silicium, de l'oxygène et du carbone à l'état combiné. Acheson C°, Niagara Falls, New-York. — (Br. anglais 3629, du 16 février 1903.)

En faisant fondre au four électrique ou dans un autre four approprié un mélange de 2 parties de silice pulvérisée et de 1 partie de charbon en poudre, on obtient un produit résistant à l'action des acides (sauf l'acide fluorhydrique) et des alcalis, insoluble dans le fer fondu et se prêtant bien à la fabrication de creuset, briques réfractaires, etc. Le produit qui répond approximativement à la formule Si^2C^2O, a reçu le nom de « Siloxycon ».

Procédé pour la production d'oxyde de carbone. R. Pearson, à Londres. — (Br. anglais 3347, du 12 février 1903.)

On calcine dans un four à chaux un mélange de calcaire — ou autre forme de carbonate de chaux — et de combustible (coke). Les gaz qui se dégagent sont conduits dans une cornue chargée de coke en ignition. Il se forme de l'oxyde de carbone. Le coke est ensuite de nouveau chauffé à blanc par l'introduction d'un courant d'air, et les deux opérations alternent.

Procédé pour la production de bichromate de potasse. P. Spence et Fils, H. Spence et T. J. I. Craig, à Manchester. — (Br. anglais 2211, du 30 janvier 1903.)

Une solution contenant du chromate ammoniacal, comme la solution qui s'obtient d'après le procédé décrit dans le brevet anglais 5015 (1901), est chauffée avec de la chaux vive ou hydratée en excès, ce qui a pour résultat la formation de chromate de chaux, qui se précipite et d'ammoniaque libre, qui peut être employée dans une nouvelle opération. Le chromate de chaux est suspendu dans l'eau ou dans un autre liquide et traité par de l'ammoniaque et du carbonate de potasse et de l'acide carbonique en quantité suffisante pour former un mélange équimoléculaire de chromate d'ammoniaque et de chromate de potasse, qui reste en solution, tandis que la chaux se précipite sous forme de carbonate. On fait bouillir la solution (br. anglais 11847 [1900]). Il se dégage de l'ammoniaque, et il reste une solution de bichromate de potasse.

Procédé pour la production de bichromate d'ammoniaque. P. Spence et Fils, H. Spence et T. J. I. Craig, à Manchester. — (Br. anglais 2223, du 30 janvier 1903.)

Une solution qui contient du chromate à côté d'autres produits d'ammoniaque, est chauffée avec de la chaux pour précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de chaux insoluble et mettre en liberté l'ammoniaque. Le chromate de chaux est mis en suspension dans l'eau et traité par l'ammoniaque et l'acide carbonique ou par le carbonate d'ammoniaque. La chaux se précipite sous forme de carbonate, et le chromate d'ammoniaque en solution est transformé en bichromate par ébullition.

Procédé pour la production de saccharine. R. Barge, à Stassfurt et L. Givaudan, à Genève. — (Br. anglais 3563, du 14 février 1903.)

Pour éviter la perte de saccharine par oxydation lors de l'oxydation du toluène sulfamide, on emploie l'oxydant (permanganate) en quantité insuffisante pour oxyder la totalité du sulfamide et on opère, en solution neutre ou alcaline, à une température inférieure à 60°. L'amide non oxydé est récupéré en neutralisant la solution alcaline par l'acide chlorhydrique.

Transformation de vapeurs nitreuses en acide azotique. S. Eyde et K. Birkland, Christiania. — (Br. norvégien 12879, du 29 août 1903.)

Les gaz nitreux sont soumis à l'action de l'ozone en présence d'air humide. Le même procédé peut servir à transformer les nitrites en nitrates.

Procédé pour extraire de l'eau les produits de la distillation des matières organiques. J. A. Elfström, à Uméa. — (Br. suédois 16830, de 30 juin 1902.)

La portion distillée contenant de l'eau, est traitée par un sel neutre ou acide qui se dissout facile ment dans l'eau, sans exercer la moindre action sur les produits organiques formés.

Le tout est bien mélangé et abandonné au repos. Au bout d'un certain temps les produits organiques liquides sont décantés.

Procédé de préparation de l'acide nitrique. W. Mills, à Londres. — (Br. américain 755378. — 25 mai 1903. — 22 mars 1904.)

On dissout à chaud des substances contenant du plomb dans de l'acide hydrofluosilicique d'une densité de 1,80, le sel de plomb obtenu est traité en solution par un nitrate et du nitrate de plomb formé est extrait l'acide nitrique.

Procédé de préparation de fluorures et de silicates. W. Mills, à Londres. — (Br. américain 755379. — 25 mai 1903. — 22 mars 1904.)

On dissout dans de l'acide hydrofluosilicique des substances renfermant du plomb ; le sel de plomb ainsi obtenu est additionné de nitrate alcalin. Le précipité qui se forme est additionné à son tour de substances siliceuses et le mélange porté à une température suffisante fournit le silicate alcalin correspondant.

Production d'acide sulfurique. Pedro G. Salom, à Philadelphie. — (Br. américain 755247. — 17 juin 1902. — 22 mars 1904.)

On fait passer un courant de gaz sulfureux au travers d'une série de récipients indépendant mais cependant communiquant et constituant une cellule électrolytique dans laquelle s'effectue en présence d'eau l'oxydation du gaz sulfureux.

Procédé de préparation de l'acide fluorhydrique. Charles A. Doremus, à New-York. — (Br. américain 754978. — 31 juillet 1902. — 22 mai 1904.)

L'acide hydrofluosilicique est traité par un excès d'un composé métallique de façon à obtenir un fluorure qui, soumis à l'action de la vapeur d'eau surchauffée, fournit de l'acide fluorhydrique.

Procédé de purification de la saumure. W. Trantom, à New-Brighton, Angleterre. — (Br. américain 755415. — 25 novembre 1902. — 22 mars 1904.)

Les chlorures des terres alcalines sont transformés en sulfate par addition de sulfate alcalin et les sulfates sont précipités par addition de carbonate de baryum fraîchement précipité et encore humide.

Procédé de préparation de sulfite de sodium. General Chemical Co, à New-York. — (Br. américain 755201. — 27 décembre 1902. — 22 mars 1904.)

On chauffe le sulfite résiduel dans la préparation de l'acide nitrique avec du sel et du charbon.

Hydrosulfite stable. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 756759. — 24 avril 1901. — 5 avril 1904.)

On dessèche parfaitement de l'hydrosulfite de zinc et de sodium et on l'entoure de gaz d'éclairage exempt d'oxygène.

Obtention de bioxyde d'azote et d'acide nitrique. Guido Pauling, à Œberhan. — (Br. américain 758774. — 1er novembre 1902. — 1er mai 1904.)

On chauffe un mélange d'air et de vapeur jusqu'à ce que cette dernière ait atteint un degré de dissociation assez avancé, l'hydrogène est éliminé par passage au travers d'un tube incandescent.

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. G. Lunge, à Zurich ; G. P. Pollitt, à Stanford the Hope. — (Br. américain 758844. — 5 août 1903. — 3 mai 1904.)

La substance de contact est constituée par de l'oxyde de fer contenant au moins 5 $^0/_0$ d'arsenic.

Composé titaneux. Howard Spence, à Manchester. — (Br. américain 548710. — 11 septembre 1902. — 3 mai 1904.)

Ce composé est obtenu en réduisant électrolytiquement du sulfate titanique en présence d'acide sulfurique et de sulfate de sodium puis concentrant la solution. Ce composé qui est un sulfite titaneux de sodium est un puissant réducteur, il est facilement soluble dans l'eau, sa couleur à l'état sec est lilas.

Composé soluble obtenu au moyen de l'acide titanique et de l'acide lactique. C. Dreher, à Fribourg. — (Br. américain 760319. — 18 novembre 1901. — 17 mai 1904.)

On dissout une molécule d'acide titanique dans de l'acide chlorhydrique concentré puis on ajoute un lactate en quantité suffisante pour transformer tout l'acide chlorhydrique en chlorure, on filtre et concentre. On obtient ainsi un composé stable et soluble renfermant pour une molécule d'acide titanique, quatre molécules d'acide lactique. C'est une masse hygroscopique soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther.

MÉTALLURGIE

Procédé de traitement des minerais de cuivre. C. H. Rider, à Saint-Louis, Mis. — (Br. américain 759191. — 19 mars 1903. — 3 mai 1904.)

Les minerais finement pulvérisés sont traités par une solution renfermant de l'acide nitrique et du chlorure de sodium. Les gaz générés sont envoyés au bac de précipitation tandis que le cuivre dissous est précipité au moyen de fer après quoi la solution est renvoyée sur les minerais.

Procédé de traitement des minerais de plomb. C. H. Kider, à Saint-Louis, Mis. — (Br. américain 759192. — 19 mars 1903. — 3 mai 1904.)

Les minerais pulvérisés sont traités par un dissolvant renfermant de l'acide nitrique, de la solution, on précipite du blanc de plomb par addition du bicarbonate de sodium.

Méthode de traitement des minerais de cuivre. L E. Porter, à Los Angeles, Cal.— (Br. américain 759220. — 29 décembre 1902. — 3 mai 1904.)

Les minerais de cuivre renfermant des métaux précieux sont lixiviés au moyen d'une solution de cyanure alcalin. Après précipitation des métaux précieux de la solution ainsi obtenue, on acidifie de façon à précipiter du cyanure de cuivre et à dégager de l'acide cyanhydrique que l'on recueille dans une solution alcaline. D'autre part, le cyanure de cuivre précipité est dissous dans une solution alcaline que l'on électrolyse, ce qui permet d'obtenir du cuivre métallique et du cyanure alcalin.

Alliage. S. Kneppel, à Seranton, Pa. — (Br. américain 759617. — 8 février. — 10 mai 1904.)

Cet alliage renferme de 5 à 7 parties d'aluminium, 1 partie de zinc et 2 parties de métal Babbitt comprimé, de 96 parties d'étain, 8 parties d'antimoine et 4 parties de cuivre.

Obtention du chrome. A. K. Eaton, à New-York, N. Y.— (Br. américain 759424. — 3 août 1903. — 10 mai 1904.)

On mélange du charbon de bois et du chromite de zinc, on fait des briquettes au moyen d'un agglutinant approprié puis on chauffe de façon à volatiliser le zinc et réduire l'acide chromeux à l'état de chrome métallique.

Réduction des minerais de cuivre. E. P. Clarke, à New-York, N. Y.— (Br. américain 759670. — 10 septembre 1902. — 10 mai 1904.)

Les minerais de cuivre pulvérisés sont lixiviés au moyen d'une solution aqueuse de sulfite de fer acidulée par l'acide sulfurique. La portion insoluble est oxydée et lixiviée ensuite comme précédemment.

Séparation des métaux précieux de leur solution. J. Anderson, à Prescott, Ariz. — (Br. américain 759443. — 8 août 1903. — 10 mai 1904.)

Les solutions renfermant en même temps que de l'or et de l'argent, du cuivre et du fer, sont additionnées de chaux et agitées.

Alliages de sulfure d'aluminium. Myagoro Onda, à Nagoya, Japon. — (Br. américain 760554. — 14 août 1903. — 24 mai 1904.)

Dans un fourneau approprié on soumet à une haute température un mélange d'oxyde d'aluminium, de charbon et de sulfures métalliques.

Flux pour souder l'aluminium. C. Ellis, à Boston. — (Br. américain 760783. — 12 janvier. — 24 mai 1904.)

Ce flux est constitué par le mélange d'un sel à métal lourd dont la chaleur de formation est moindre que celle du sel d'aluminium correspondant, d'un composé salin dont la chaleur de formation est plus grande que celle du composé d'aluminium correspondant et d'un composé organique.

Procédé d'extraction des métaux précieux de leur minerai. W. et J. Jory, à San Francisco. — (Br. américain 760539. — 7 avril 1903. — 24 mai 1904.)

Les minerais pulvérisés sont traités par une solution de sulfure alcalin additionnée de l'hydrate du métal qui constitue la base du sulfure. Les métaux nobles sont ensuite extraits de la solution par électrolyse.

Carbonyle de Nickel. James Dewar, à Cambridge. — (Br. américain 760852. — 21 novembre 1902. — 24 mai 1904.)

On fait passer sous une pression de 15 atmosphères de l'acide carbonique sur du nickel métallique chauffé à 100° C. On sépare le carbonyle par condensation et l'acide carbonique en excès est renvoyé sur le nickel métallique.

Alliages de fer et de cuivre. J. D. Darling, à Philadelphie. — (Br. américain 755461. — 30 juin 1903. — 22 mars 1904.)

A un bain de cuivre en fusion on ajoute un oxyde de fer et du carbure de calcium.

Extraction du cuivre des mélanges qui en renferment. Le Sueur, à Ottawa, Canada. — (Br. américain 755302. — 27 mai 1899. — 22 mars 1904.)

On se sert de solution ammoniacale renfermant des composés cupriques ; après avoir passé sur le mélange, cette solution s'enrichit en cuivre, on sépare une partie du métal et renvoie la solution sur une nouvelle quantité du mélange à traiter.

Procédé de désulfuration des minerais de plomb. A. Savelsberg, à Ramsbeck. — (Br. américain 755558. — 18 décembre 1903. — 22 mars 1904.)

Les minerais sont additionnés d'une quantité de pierre à chaux suffisante pour séparer tous les

petits fragments de galène et empêcher leur agglomération par fusion. D'autre part l'acide carbonique qui se dégage maintient la température au-dessous du point de fusion. Le mélange est ensuite traité, toujours à chaud, par un courant d'air et la désulfuration s'effectue ainsi complètement en une opération.

Procédé de conversion des mattes. R. H. Aiken, à Jérome, Ariz.

Les parois du convertisseur ne sont pas constituées par un flux mais ce dernier est ajouté à l'état fondu pendant le soufflage.

Procédé de traitement des minerais de plomb. E. W. Engels, à Düsseldorf. — (Br. américain 755222. — 5 août 1903. — 22 mars 1904.)

Les parois du vase dans lequel s'effectue le traitement sont constituées par un mélange d'argile et de carborundum.

Briquettes de minerais. J. Kœniger, à Cologne. — (Br. américain 755372. — 8 juillet 1902. — 22 mars 1904.)

Les poussières de minerais, boues ou minerais sablonneux sont additionnés de chaux, de magnésie et de borax, puis on ajoute de l'acide sulfurique dilué, soumet à la compression et sèche.

Procédé de traitement des minerais. J. Smith, à San Francisco. — (Br. américain 755951. — 17 juillet 1903. — 29 mars 1904.)

Les minerais sont, avant traitement au cyanure, chauffés en présence de l'air. De cette façon on insolubilise les oxydes de fer.

Composition à souder. R. S. Woodson, à Boulder, Col. — (Br. américain 755826. — 15 décembre 1902. — 29 mars 1903.)

On mélange de 3 à 6 2/3 parties de borax avec 91 à 93 1/3 parties, en poids, de silice.

Séparation de l'or et de l'argent des solutions de cyanure. S. B. Christy, à Berkeley, Cal. — (Br. américain 756328. — 20 mai 1901. — 5 avril 1904.)

La solution est employée dans une cellule électrolytique dans laquelle les électrodes sont en mouvement. L'anode peut être constituée par le zinc sur lequel s'est effectué le dépôt d'une partie de l'or dissous par le cyanure.

Précipitation des métaux de leur solution. C. Butters, à Berkeley, Cal.— (Br. américain 756211. — 3 août 1902. — 5 avril 1904.)

Les solutions de cyanure par exemple sont électrolysées en se servant d'anodes en plomb peroxydé, de cathodes recouvertes d'une couche d'étain et utilisant un courant d'une haute intensité.

Procédé de traitement des minerais pauvres, boues, etc. E. Fahrig, à Philadelphie. — (Br. américain 756223. — 9 mai 1903. — 5 avril 1904.)

On fait passer un mélange de minerais pulvérisés, d'eau et d'un électrolyte approprié dans une sorte de tour renfermant une série d'électrodes inclinées. De temps à autre on sépare des cathodes les métaux qui s'y sont déposés.

Procédé de traitement des pyrites. V. Wedge, à Ardmore, Pa. — (Br. américain 757531. — 21 août 1903. — 14 avril 1904.)

Les pyrites divisées sont mélangées à du sulfite de fer, du sulfite de plomb, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer, on en fait ensuite des briquettes.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé et appareil pour la production électrolytique de chlorates et de perchlorates alcalins. Richard Threlfall, à Birmingham et Georges-Edward Wilson, à Park-Hall, près Kidderminster, Angleterre. — (Br. allemand 143347, du 18 avril 1902.)

L'électrolyte employé subit à l'anode une action électro chimique bien plus forte du courant qu'à la cathode. Cet arrangement a pour but de produire une petite quantité de chlore libre.

Procédé pour la production d'un composé de titane. Peter Spence et Fils à Manchester. — (Br. allemand 149602, du 5 septembre 1902.)

On soumet à l'électrolyse une solution de sulfate de titane et de sulfate de soude et on évapore la solution obtenue. On obtient ainsi un composé répondant à la formule $Ti^2 Na^2 (SO^4)^4 + 5 H^2O$.

Procédé pour la production électrolytique d'amidophénol et de ses dérivés. Friedrich Darmstädter, à Darmstadt. — (Br. allemand 150800, du 23 novembre 1901.)

Ce procédé pour la production d'amidophénol par la réduction électrolytique du nitrobenzène est caractérisé par l'emploi de cathodes en charbon. On obtient ainsi de meilleurs rendements qu'avec les cathodes métalliques qui favorisent la réduction du nitrobenzène en aniline.

Procédé pour la production de sulfure de carbone au four électrique. Edward Randolph Taylor, à Penn-Jan, Etats-Unis. — (Br. allemand 150980, du 10 décembre 1901.)

Le soufre et le carbone sont introduits dans le four, de manière à ce que le soufre fondu, qui ne conduit pas l'électricité, arrive aux électrodes par le bas et entoure celles-ci plus ou moins complètement en montant.

Procédés pour la production de péroxydes de magnésium et de zinc par voie électrolytique. Dr Fiedrich Hinz, à Berlin. — (Br. allemand 151129, du 28 novembre 1902.)

Comme liquide anodique, on emploie une solution de chlorure de magnésium ou de zinc, comme liquide cathodique, la même solution additionnée de peroxyde d'hydrogène. Les deux liquides sont séparés par un diaphragme.

Procédé pour la production électrolytique d'amines de la série grasse. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brunning, à Höchst s/M. — (Br. allemand 148054, du 3 février 1903.)

On soumet à l'électrolyse les produits de condensation des aldéhydes de la série grasse avec l'ammoniaque en solution neutre ou des mélanges d'aldéhydes et de sels ammoniacaux ou d'ammoniaque.

Electrodes pour accumulateurs. L. J. Lennox et Michigan Storage Batterie C°, à Détroit, Mich. — (Br. américain 753383. — 2 mai 1903. — 1er mars 1904.)

Les électrodes de plomb destinées aux accumulateurs sont plongées dans un électrolyte renfermant 5 % de sulfite de soude et 0,7 % de chlorate de potasse. Puis pendant 50 heures on fait passer un courant d'un ampère en maintenant la température à 20° C. Puis on remplace l'électrolyte par une solution faible d'acide sulfurique, on emploie les plaques positives comme électrodes négatives et les feuilles de plomb comme électrodes positives et charge au moyen d'un courant de 2 ampères pendant 50 heures environ ; on lave ensuite soigneusement à l'eau pour éliminer tout l'acide sulfurique et on sèche à une température de 300° C.

Obtention d'alliages de fer au four électrique. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 753875. — 7 juillet 1902. — 8 mars 1904.)

On chauffe au four électrique un sulfite alcalin additionné de silice et de charbon. Il se forme un silicate alcalin que l'on additionne à son tour d'oxyde de fer et de charbon et que l'on chauffe de nouveau au four électrique. Il se produit du ferrosilicium et un alcali.

Appareil électrique pour l'obtention de composés azotés. J. Von Kowalski et J. Moscieki, à Fribourg, Suisse. — (Br. américain 754147. — 21 février 1903. — 8 mars 1904.)

Obtention de produits chimiques. J. J. Griffin, à Washington. — (Br. américain 757036. — 16 janvier 1902. — 12 avril 1904.)

On fait passer un courant électrolyte dans un électrolyte pouvant réagir sur le carbure qui constitue l'anode.

Obtention de sels de cyanamides. Cyanid Gesellschaft, à Berlin. — (16 août 1902. — 12 avril 1904.)

On chauffe au moyen d'un courant électrique à une température d'environ 2 000° C. un mélange de charbon et de chaux en présence d'un gaz renfermant de l'azote.

Procédé d'extraction électrolytique du cuivre et du zinc de leurs minerais. — Stanislas Laszczynsky. — (Br. américain 757817. — 10 octobre 1902. — 19 avril 1904.)

Les anodes insolubles sont enveloppées d'une substance ou étoffe dont l'épaisseur varie avec l'intensité de courant employé. On évite de cette façon l'oxydation anodique des cations.

Procédé d'extraction d'étain par électrolyse. Ernest Quintaine, à Argenteuil. — (Br. américain nouveau 12214. — 20 avril 1903. — 26 avril 1904.)

Les résidus de fer blanc servent d'anodes. L'électrolyte est constitué par une solution de nitrate d'étain additionnée de sulfite d'ammonium et de chlorure d'étain.

Procédé de préparation du carbure de calcium. A. H. Cowles, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 760312. — 28 juin 1902. — 17 mai 1904.)

Procédé continu ne présentant rien de bien spécial.

Procédé de préservation de la viande. A. B. Ball, à Richmond, Va. — (Br. américain 760173. — 24 juin 1903. — 17 mai 1904.)

La viande est suspendue au pôle négatif dans un électrolyte formé d'une solution préservatrice.

Appareil pour le raffinage électrolytique des métaux. General metal Refining C°, à New-York. — (Br. américain 760023. — 22 novembre 1902. — 17 mai 1904.)

Obtention de peroxydes. Fr. Hinz, à Berlin. — (Br. américain 260882. — 23 novembre. — 17 mai, 1904.)

On obtient les peroxydes de zinc et de magnésium en électrolysant dans une cuve à diaphragme une solution du chlorure métallique placée à l'anode, tandis que le compartiment de la cathode renferme une solution aqueuse de ce même chlorure additionnée de peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde métallique se dépose dans le compartiment de la cathode, sous la forme d'une poudre que l'on sépare et sèche.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé pour obtenir des effets à deux ou trois nuances sur les tissus de soie ou les tissus de soie coton par l'impression d'un seul mélange de couleurs, par Mennweg (Autriche), rep. par Blétry. — (Br. 334874. — 24 août. — 6 novembre 1903. — 5 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de traiter le tissu soie et coton en entier ou en quelques endroits par une solution de tanin puis d'imprimer sur le tissu ainsi préparé un mélange de matières colorantes basiques substantives ou caustiques avec addition de sels de chrome ou autre possédant les mêmes propriétés. Il consiste à mordancer le tissu dans une solution plus ou moins concentrée de tanin pendant quelques heures à froid, ou pendant une heure à chaud, ou bien à imprimer, pour obtenir un dessin, une solution de tanin concentrée de la manière connue en diverses places du tissu à vaporiser, laver et imprimer ensuite avec un mélange contenant des matières colorantes caustiques, basiques, substantives telles que gallocyanine, alizarine auxquelles on a mélangé de l'acétate de chrôme.

Description. — Le mélange à imprimer peut être composé de 25 grammes de rhodamine (solution à 4 °/₀ concentrée), 100 grammes bleu diamine (solution à 4 °/₀) ou 100 grammes gallocyanine (12 °/₀), 70 grammes acétate de chrome (20° Bé). Pour donner aux tissus de soie un aspect changeant à 2 couleurs, on traite la chaîne ou la trame avant le tissage avec du tanin comme ci-dessus, et l'on imprime avec le mélange de couleurs qui à la place de la matière colorante substantive peut contenir un colorant acide. De cette façon, la soie mordancée n'est teinte que par un colorant basique et la soie non mordancée est teinte par la substance acide. Le mélange peut être composé avec 100 grammes d'auramine (solution à 4 °/₀), 100 grammes de fuchsine acide (solution à 4 °/₀), 30 grammes d'acétate de chrome à 20° Bé.

Produit pour nettoyer, par Piltiot. — (Br. 334885. — 27 août. — 6 novembre 1903. — 6 février 1904.)

Objet du brevet. — Poudre constituée par un mélange de savon de poudre végétale qu'on additionne d'eau.

Description. — On prend eau 25 kilogrammes, savon 25 kilogrammes, poudre végétale 50 kilogrammes.

Procédé de mordançage du coton, par Grenot, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 334945. — 31 août. — 9 novembre 1903. — 6 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'aluminate de baryum pour le mordançage du coton, pour la teinture et l'impression de colorants tirant sur ce mordant.

Procédé de fixage des impressions en relief de tous genres de tissus, par Chischkine (Russie), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 335238. — 17 août. — 20 novembre 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application du collodion au fixage des effets d'impression en relief sur tissus.

Succédané du Linoleum, par Clausen (Danemarck), rep. par Frey. — (Br. 335243. — 31 août. — 21 novembre 1903. — 15 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un succédané du linoléum dans lequel on emploie comme composant fondamental un mélange d'albuminate et de caséinate alcalin.

Description. — *Exemple* : 80 parties d'albumine du sang, 50 parties de caséine, 20 à 40 parties de déchets de liège, cuir, etc., 2 à 6 parties de soufre et 5 à 15 parties de soude.

Procédé perfectionné pour le blanchiment du papier et autres substances analogues, afin de les rendre plus solides et imperméables, par Société dite Vellumoid Paper C°, rep. par Chassevent. — (Br. 335376. — 18 septembre. — 26 novembre 1903. — 22 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir une face du papier d'une couche de matière glutineuse, l'autre face étant exposée à l'air, puis recouvrir de la même façon la seconde face et soumettre le produit à l'action d'un bain fixateur fait avec l'aldéhyde formique.

Procédé d'obtention d'une colle ou apprêt propre aux fils de chaîne des tissus, par Oliva, rep. par Bletry. — (Br. 335506. — 14 septembre. — 3 décembre 1903. — 29 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer le gluten que l'on fait fermenter avec des substances appropriées puis à traiter par des solutions qui empêchent toute fermentation ultérieure.

Papier métallique imperméable à l'air et à la graisse et son procédé de fabrication, par Société Süddeutsche Patent Metallpapier Fabrik Aktiengesellschaft (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 335798. — 18 septembre. — 16 décembre 1903. — 12 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir du parchemin d'une couche de résine appropriée dissoute dans l'alcool, l'éther, etc., puis à ajouter une poudre métallique.

Procédé ou moyen nouveau de brillantage des fibres textiles végétales en fils ou tissus, par application du xanthate de cellulose, par Subrenat. — (Br. 328179. — 20 décembre 1903. — 21 décembre 1903. — 1er mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner la matière textile de viscose en solution à 1 ou 10 %, puis à sécher à température peu élevée, humecter légèrement la fibre, brillanter par friction, pression, beetlage (maillochage), etc., etc. Décomposer le xanthate de cellulose par une vaporisation à haute tension.

Procédé permettant d'obtenir sur fibres végétales ou animales, ou sur leur mélange des couleurs extra solides quelconques, notamment le bleu fixe, par Caux, rep. par Maulvault. — (Br. 328182. — 25 décembre 1902. — 23 décembre 1903. — 1er mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les textiles d'une matière grasse à essorer et sécher dans une chambre chaude, vaporiser et suroxyder au moyen d'un procédé connu ozone, ou bien d'un procédé capable de dégager de l'oxygène, puis à soumettre à un mordant et fixer par un bain tiède alcalin et teindre, puis vaporiser et aviver la couleur.

Description. — *Exemple* : Pour obtenir un rouge d'alizarine on plonge les fils au tissu dans une solution alcoolique benzénique ou autre contenant 50 à 400 grammes d'une matière grasse pour un demi à trois litres de dissolvant on sèche ensuite à 50-80° C. On prolonge l'étendage pendant plusieurs jours pour oxyder la matière grasse et l'on suroxyde par un procédé quelconque. La suroxydation étant complète on trempe pendant 10 à 15 heures dans un bain de mordant d'alumine à 10° ou 6° Bé. On dégomme et fixe en bain alcalin, puis, on teint sur alizarine et on avive. Pour produire du bleu fixe on teint de la façon suivante le tissu ou le fil préparé avec la matière grasse. On le trempe dans une solution contenant de 10 à 100 grammes d'huile d'aniline commerciale dissoute dans un dissolvant approprié, on exprime et sèche et trempe dans une solution d'acide chromique contenant un poids de bichromate de soude et d'acide sulfurique égal au double de celui de l'aniline déposée sur la fibre, de manière à obtenir un gris, puis on plonge dans un bain contenant par litre d'eau 10 à 100 centimètres cubes de soude caustique à 35° Bé et 1 à 50 % d'indanthrène et 10 à 250 centimètres cubes d'hydrosulfite ou une solution concentrée de sulfate ferreux et de chaux ou poudre de zinc et chaux. On teint à température variable et on passe en bain de bichromate et l'on soumet enfin à un bain de savon, on rince et sèche.

Procédé pour empêcher le dégorgement des matières colorantes dans les tissus teints ou imprimés, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune.— (Br. 336113. — 5 janvier 1903. — 5 janvier 1904. — 29 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les bains de rinçage d'une quantité variable d'hydrosulfite.

Description. — *Exemple* : *Bain de dégraissage pour buckskin.* — Pour 300 litres d'eau, on prend 1,25 kil. de soude Solvay, 1,25 kil. d'ammoniaque, 1 kilogramme de savon dur, 2 litres d'hydrosulfite. M. L. et B. à 20° Bé.

Foulon neutre pour peigné léger. — Pour 10 litres de liquide de foulon, 1 kilogramme de savon dur, 0,500 d'hydrosulfite. M. L. et B. à 20° Bé.

Bain de savon pour produits en coton. — Pour 100 litres 2 kilogrammes de savon de Marseille, 1 litre d'hyposulfite ; traiter et savonner dans ce bain pendant 1/4 d'heure à 45° C.

Procédé de métallisation des matières fibreuses, par Forster (Allemagne), rep. par Caron. — (Br. 336451. — 15 novembre 1903. — 15 janvier. — 10 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que l'on ajoute de l'eau au lieu d'huile ou de graisse, etc., aux solutions de nitrocellulose servant à produire par leur mélange avec la poudre métallique, un enduit plastique.

Nouveau procédé pour l'application de l'apprêt sur étoffes, par Béranger, rep. par Thirion. — (Br. 336482. — 7 novembre 1903. — 16 janvier. — 10 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans la vapeur des produits employés dans les opérations d'apprêt spécialement au corps gras et neutre, glycérine ou autre, pour que les étoffes décaties par cette vapeur, acquièrent et conservent un toucher soyeux.

Lessive de décoction pour préparer de la cellulose et pour traiter les fibres difficiles à blanchir, par Braun junior (Allemagne). — (Br. 336594. — 21 janvier 1903. — 21 janvier. — 12 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de sulfite d'ammonium obtenu en saturant une solution d'ammoniaque par l'acide sulfureux ou réciproquement et chauffer 10 à 24 heures sous 4 à 10 atmosphères, les matières cellulosiques.

Produit et machine pour imperméabiliser les étoffes, tissus, fils, cordes, ficelles, etc., par Wright-Poulson, Mackintosch (Angleterre), rep. par Becker. — (Br. 336889. — 23 novembre 1903. — 30 janvier. — 19 mars 1904.)

Objet du brevet. — Produit composé de paraffine de gomme almadina ou gutta-percha, d'huile de résine de cire végétale que l'on chauffe à température élevée.

Description. — On prend paraffine 60 parties, gomme almadina ou gutta-percha 20 parties, huile de résine raffinée 10 parties, cire de Carnauba 10 parties. On chauffe à 200° la cire et l'almadina jusqu'à dissolution de la première, puis, on ajoute la cire de Carnauba et l'huile de résine à la même température. On applique le produit avec une machine spéciale. On peut faire un autre produit en chauffant à 220° C. 63 parties d'huile de lin ou autre huile végétale avec une quantité voulue de carbonate de chaux sec ou au carbonate alcalin et l'on ajoute à chaud 27 parties d'huile de résine.

Procédé de mordançage rapide de la laine, par Jung, rep. par Tailfer. — (Br. 323316. — 30 juillet 1902. — 5 novembre 1902. — 3 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mordancer la laine à 65° C. avec une solution de chromosulfocyanure basique ou de chromosulfocyanure d'ammonium, mélangé ou non d'un nitrite, d'un sel de cuivre et d'un acide libre.

Description. — *Exemple* : Pour 100 parties de laine, on emploie un bain de 2 à 3 % de chromosulfocyanure d'ammonium 1/2 % de bichromate de sodium, 1/3 % de nitrite, 1/3 % de sulfate de cuivre, 1,5 % d'acide sulfurique. On introduit la laine à froid et l'on chauffe lentement à 60-65° C.

Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides, par Société Anonyme des produits Bayer et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 323809. — 18 août 1902. — 21 novembre. — 16 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des produits chimiques servant d'oxydant, les teintes obtenues au moyen de colorants monoazoïques fabriqués par la combinaison de composés diazoïques des acides amidonaphtolsulfoniques, des acides amido-oxybenzoïques ou des acides amido oxybenzylsulfoniques (groupes oxy et amido en ortho), ou de leurs dérivés avec les dioxynaphtalines : 1 : 5-1 : 7-2 : 6, l'amidonaphtol-1 : 7, et les acides monosulfoniques qui en dérivent.

Description. — *Exemple* : Entrer la laine dans un bain garni avec 3 à 6 % d'acide sulfurique, de 10 % de sulfate de sodium, et de 6 % du colorant monoazoïque préparé par l'action de l'acide ortho amidophénol-p-sulfonique diazoté sur dioxynaphtaline-1 : 5, faire bouillir 3/4 d'heure. Le grenat obtenu vire au noir vif grand teint par ébullition de la laine pendant 1/2 heure dans un nouveau bain contenant 3 à 4 % de bichromate et 3 à 6 % d'acide sulfurique.

Nouveau système de traitement des soies, par Bredoux, rep. par Good. — (Br. 329902. — 20 août 1902. — 25 novembre 1902. — 18 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans le procédé de conditionnement ordinaire la soie dans une solution de bicarbonate de sodium. La charge augmente de 50 %.

Procédé de teinture en couleur du genre dit « Khaki », par Dupont, rep. par Dony. — (Br. 324002. — 26 août. — 27 novembre 1902. — 21 mars.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à immerger le coton débarrassé de ses impuretés. puis foularder dans un bain composé de parties égales de bichromate de potassium, de chlorure de manganèse et d'une solution à 15° B. d'acétate ou de formiate de soude.

Procédé pour munir des fils et tissus de tous genres d'une couche métallique ou à reflets métalliques, par Leuscher, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 324137. — 30 août. — 2 décembre 1902. — 24 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer les fils d'une couche agglutinante dans laquelle on a introduit la poudre métallique. On peut faire une solution de caoutchouc dans un dissolvant approprié au bain en mélangeant ensemble 500 grammes d'agar-agar, 750 grammes de glycérine, 10 litres d'eau, 500 grammes de poudre de bronze. On chauffe à 60-70° C., on trempe le fil, on passe en bain de formaline à 30-40 %.

Procédé pour enduit pour couvertures imperméables ou piélots, par Peters et Sheperd, rep. par Chassevent. — (Br. 324856. — 29 septembre 1902. — 27 décembre 1902. — 11 avril 1903.)

Objet du brevet. — Enduit pour imperméabiliser, composé d'huile de lin cuite, de gomme adragante, de matière colorante, de litharge, de pétrole et d'eau de chaux.

Description. — On prend : 15 kilogrammes d'huile de lin cuite, 5 kilogrammes de gomme adragante, 1,500 kil. de matière colorante, 6,500 kil. de litharge ou autre siccatif, 1,5 kil. de pétrole (Russoline), 5 kilogrammes d'eau de chaux.

Procédé de teinture apprêt avec ou sans charge, par Carmichael, rep. par Fayollet. — (Br. 325036. — 7 octobre. — 31 décembre 1902. — 17 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir en une seule opération l'apprêt, la charge, la teinture des textiles bruts, fils ou tissés, par voie d'apprêt sans charge, en faisant usage de colorants quelconques, consistant à employer des solutions neutres ou autres de caséine sans avoir recours à des actions physiques ou chimiques ultérieures pour assurer la fixation de la charge ou des colorants.

Description. — *Exemple :* On fait un bain en faisant tremper à froid 10 kilogrammes de caséine sèche dans 50 litres d'eau, puis on ajoute 2 kilogrammes de savon neutre (sans alcali libre) et 100 litres d'eau. On chauffe à 50° C., puis on introduit la charge en proportions variables et telles que la proportion de caséine soit au moins de 6 % de la charge, puis, on délaie et ajoute la matière colorante et complète le bain à 300 litres. Pour les couleurs et apprêts soie, pour les couleurs développables en bain acide on prend la caséïne en poudre en même proportion que ci-dessus que l'on fait gonfler dans l'eau contenant 2 % de glycérine, et, on ajoute 2 à 5 % d'acide lactique.

Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 325465. — 6 septembre 1902. — 20 janvier. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la fibre teinte aux colorants soufrés par des sulfates neutres. On opère à 60-80° C.

Description. — *Exemple :* Entrer à 80° C. le coton teint avec 10 % de bleu immédiat C. R. après rinçage à fond et court étendage à l'air, dans un bain garni avec 2 grammes de sulfate de soude par litre. On laisse pendant une demi-heure, on rince et l'on fait sécher la nuance primitive noir-verdâtre, vert ou bleu marine, rougeâtre.

Procédé pour teindre des fibres animales ou végétales par des dérivés amidés, imidés, et hydroxylés quelconques du benzol et de la naphtaline à l'aide du bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques, par Mann, rep. par Becker. — (Br. 326010. — 31 octobre 1902. — 9 février. — 14 mai 1903)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exposer les fibres végétales à l'action de dérivés amidés, imidés et hydroxylés ainsi que d'amines tertiaires du benzol et de la naphtaline mélangés à du bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques, on peut remplacer le bioxyde par de l'ozone, les sels des persulfacides ou mono-persulfacides (acide de Caro), hypochlorite, permanganate, les sels employés sont de préférence ceux de fer, cuivre, chrome, nickel, cobalt, manganèse, platine, vanadium, céruse.

FILATURE

Procédé de fabrication de filaments de cellulose, par Stearn, rep. par Klotz. — (Br. 330753. 31 mars. — 7 juillet. — 25 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la fabrication d'un composé initial de viscose qu'on laisse mûrir jusqu'à ce que la cellulose soit en prédominance dans la solution et dans une proportion quadruple de la proportion originelle ; 2° à obtenir ce produit mûri sous forme soluble dans une solution alcaline ; 3° à envoyer ce composé sous forme filamenteuse dans une solution précipitante ; 4° à gélatiner la viscose au degré voulu pour le filage et à achever la décomposition de la viscose après filage du filament.

Description. — On prend 100 kilogrammes de cellulose, de préférence, sous la forme de pâte de bois blanc. On la recouvre d'une solution de soude caustique à 17,7 % de soude, on laisse tremper environ 24 heures. On enlève l'excès de solution par pression jusqu'à ce qu'elle ait un poids triple de celui qu'elle avait à l'état sec. On emmagasine le produit dans des vases clos avec 75 kilogrammes de sulfure de carbone et agite jusqu'à réaction complète. La durée de l'opération est de 5 heures. On laisse le produit à l'air pour faire évaporer l'excès de sulfure ; puis on ajoute à la masse 54 kilogrammes de soude caustique dissous dans 300 litres d'eau, on agite jusqu'à solution homogène. Cette viscose peu à peu se décompose et arrive à un terme représenté par la composition $C^{24}H^{39}CS^2NaO^{20}$. Le produit initial étant $C^6H^9O^5CS^2Na$. Ce terme est insoluble dans l'eau mais il se dissout dans la solution de soude convenable. Pour arriver au terme indiqué, on laisse la viscose à l'air pendant sept jours environ à la température de 15° C. environ. Ce produit sert à fabriquer les filaments. Pour des conditions normales il convient de diluer la solution filante jusqu'à ce que la cellulose contenue qui s'y trouve constitue 6 % de la masse totale. La dilution est effectuée par addition d'une solution de soude caustique contenant environ 8 % de soude. Pour gélatiner la solution de viscose, il convient d'employer un précipitant qui n'altère pas la viscose, le sulfate d'ammonium réussit très bien pour cela.

Procédé de traitement du lin, produit nouveau en résultant, par Mudge (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Brandon. — (Br. 331124. — 11 avril. — 18 juillet. — 31 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet une série d'opérations destinées à réduire et enlever de la fibre de lin les fragments de tissu ligneux.

Description. — La fibre sortant de la machine qui a servi à enlever les parties les plus grosses des débris ligneux est passée à la vapeur. On la lave avec une solution de savon contenant 10 % du volume d'eau, des cendres de soude à une température de 70° C. On lave et rince puis on soumet la fibre à l'action d'une solution chaude alcaline de soude marquant 3° Twaddle, soit 1,015 de densité, mélangée de carbonate de soude, 1 partie pour 2 parties d'alcali caustique. On opère soit sous une pression de 1,3 kil. par centimètre carré, soit en vase ouvert à la température de 85° C. Après ce traitement on passe dans un bain de blanchiment composé de 3 parties de chlorure de chaux, 2 parties de sulfate de magnésie, 1 partie de carbonate de soude dissoutes dans l'eau de manière à obtenir une solution aqueuse marquant 5° Twaddle ou 1,025 de densité. On emploie la liqueur claire et décantée. On trempe la fibre pendant 2 heures au plus à une température de 38° C. au maximum. On lave ensuite dans de l'eau, puis on passe dans un bain acide de 2° à 3° Twaddle à la température ambiante. On laisse en contact 1 à 2 heures. On lave, rince, et place ensuite la fibre dans une liqueur de carbonate de soude à 3° Twaddle. On peut l'employer bouillante ou sous une pression de 1,3 kil. par centimètre carré. On fait durer le traitement 1 heure. On obtient ainsi un lin blanc ne contenant que des traces insignifiantes de fibres ligneuses.

Procédé pour transformer l'osier en longues fibres utilisables en filature et en une matière servant au tannage, par Von Ordody (Hongrie), rep. par Blétry. — (Br. 331468. — 24 avril. — 29 juillet. — 15 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant d'abord à soumettre l'osier dans l'eau pure pendant 2 à 3 heures à l'action de la vapeur d'eau, puis on décortique. L'écorce est traitée de manière à séparer la peau extérieure du livret et la peau est utilisée comme matière tannante, et le livret est soumis à un traitement spécial. On le fait macérer dans de l'eau à 40-50° C. pendant 6 heures. On renouvelle l'opération trois fois. Puis, on le soumet à l'action d'une solution alcaline préparée d'une part avec une lessive à 3 ou 4 % d'alcali ; d'autre part on prépare l'hydrate de chaux avec 100 parties d'eau et 175 parties de chaux, et l'on mélange 2 parties d'hydrate de chaux avec une partie de pétrole. On ajoute à 3 000 litres de la lessive de soude, la quantité de chaux et de pétrole indiquée. On fait bouillir avec la fibre, puis, on lave et passe en solution acide contenant de l'acide acétique et marquant 1,040.

Procédé de fabrication de tissu de liège, par Philipp's et de Troussures, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333269. — 22 juin. — 16 septembre 1903. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de supprimer la colle et la matière adhésive réunissant

le tissu et le liège et d'enlever les matières résineuses et gommeuses qui remplissent les pores du tissu ligneux.

Description. — Le liège réduit en feuilles minces est trempé dans une solution formée d'essence de térébenthine 90 parties, alcool 8 parties, éther 2 parties. On retire du bain, on sèche à l'étuve et soumet à une pression très énergique le liège et le tissu de manière à ce que ce dernier adhère d'une façon intime avec le liège.

Procédé pour imperméabiliser et ignifuger (?) les tissus et papiers, par Garin, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 333298. — 23 juin. — 17 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enduire les deux faces du tissu ou du papier de gélatine contenant de l'aldéhyde formique ou un chromate. La liqueur gélatineuse se compose de 5 à 10 $^0/_0$ de gélatine additionnée de 10 parties d'une solution au dixième d'aldéhyde formique.

Procédé d'imperméabilisation et de coloration du papier et du carton, par Ruch, rep. par Blétry. — (Br. 333667. — 8 juillet. — 26 septembre. — 1er décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imperméabiliser la surface du papier ou du carton au moyen de l'*Euchromine*, soit par des peintures à l'eau froide ainsi qu'au moyen de la silice et de silicates, soit seuls, soit en combinaison ou en mélange avec différentes bases, telles que oxydes d'aluminium, de calcium, de magnésium, etc., ou leurs sels.

Perfectionnements à la fabrication des fils de viscose, par Société Française de la Viscose, rep. par Josse. — (Br. 314525. — 8 août. — 26 octobre. — 23 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'éliminer le soufre de la viscose et consistant à traiter les fils ou filaments de viscose par une solution de sulfate de fer à 10 $^0/_0$.

BOISSONS. — VINS. — BIÈRE. — ALCOOL. — ÉTHER

Procédé de fermentation des mélasses de betteraves et de toutes les matières amylacées de même que de préparation de levûres pressées, par J. Effront, rep. par Thirion. — (Br. 324124. — 30 août. — 2 décembre 1902. — 24 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le moût à fermenter d'une certaine quantité d'un acide gras émulsionné.

Description. — *Exemple :* Un volume de mélasse est dilué dans 2 1/2 à 3 volumes d'eau à 28-29° C. On ajoute la levure, et on mélange, puis on additionne 200 à 600 centimètres cubes d'une solution de colophane préparée de manière qu'un litre de dissolution contienne 100 grammes de colophane et 22 grammes de potasse. On peut remplacer le savon de colophane par une solution de savon à base de potasse que l'on dissout dans l'eau à la dose de 20 à 50 grammes par hectolitre de moût.

Perfectionnements à la fabrication de l'alcool, par Dromain, rep. par Blétry. — (Br. 324199. — 5 septembre. — 5 décembre 1902. — 25 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la racine de chicorée à la diffusion avant de la torréfier et à faire fermenter le jus ainsi obtenu.

Application et préparation d'une nouvelle matière pour décolorer et clarifier les liquides organiques, par Clowes et Hatschek, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 327809. — 29 décembre 1902. — 16 avril. — 3 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un produit décolorant et clarifiant au moyen des cellules inertes de la levure de bière dont le contenu est extrait entièrement ou en partie.

Description. — On chauffe les cellules de levure à 50°C avec de l'eau et l'on fait dégérer dans une eau contenant 10 $^0/_0$ d'acide chlorhydrique et on fait ensuite digérer avec une solution alcaline à 1 $^0/_0$ et finalement avec des acides. On lave et le produit obtenu desséché.

Procédé de dénaturation de l'alcool destiné aux opérations industrielles, par G. Hache, rep. par Chassevent. — (Br. 328420. — 10 janvier. — 29 avril. — 11 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de coaltar pour dénaturer l'alcool.

Nouvelle composition pour obturation complète et rapide d'ouvertures ou fuites accidentelles quelconques, par Porte, rep. par Germain. — (Br. 328654. — 21 janvier. — 7 mai. — 17 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Produit constitué par un mélange de cire, résine, suif, farine, poix, huile blanche, ocre.

Description. — On mélange ensemble, cire 200 grammes, résine 255 grammes, suif 325 grammes, farine 30, poix 50, huile blanche 30, ocre rouge ou jaune 100.

Procédé pour l'obtention d'un degré de pureté plus élevé, c'est-à-dire d'un rendement plus élevé en alcool dans les fermentations alcooliques, dans lesquelles on emploie du malt, par Somlô (Hongrie), rep. par Danzer. — (Br. 331578. — 29 avril. — 31 juillet. — 19 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le malt à un traitement aseptique gazeux dissous ou à l'action de hautes températures suivies de refroidissements rapides, puis à un lavage, pour lequel on emploie de l'eau, autant que possible privée de microbes avec admission simultanée d'air sous pression. Les appareils employés dans ces opérations doivent pouvoir être stérilisés.

SUBSTANCES ORGANIQUES ET ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de conservation des œufs, par Tweedale (Allemagne), rep. par Matray. — (Br. 332382. — 26 mai. — 22 aout. — 27 octobre 1903.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à tremper les œufs dans une solution à 10 °/₀ d'acide borique, d'acide salicylique ou autre substance similaire ou dans une solution à 10 °/₀ d'un composé soluble (?) du silicium. Puis plus tard on les passe dans une solution concentrée d'acide borique.

Procédé de fabrication de bière sans alcool, par Lapp (Allemagne), rep. par Josse. — (Br. 332403. — 26 mai. — 24 août. — 28 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le houblon à l'action de la lessive à une température de 0°C, puis filtrer et charger d'acide carbonique.

Procédé de fabrication de colle de gélatine, par Société Rheinische Patent Leim und Gelatine industrie Gesellschaft mit beschrankter Haftung, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 327234. — 8 décembre 1902. — 20 mars. — 17 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication de colle d'os consistant à faire agir sur les os une solution d'acide sulfureux sans pression à la température ordinaire.

Composé de caséine et son procédé de fabrication, par Société Casein C° of America, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 327675. — 24 décembre 1902. — 4 avril. — 29 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'un combinaison de gélatine avec l'acide oxalique et un dissolvant à réaction alcaline.

Description. — On emploie 100 litres de caséine sèche du commerce et 2 livres d'oxalate de potasse, 15 livres de borax en poudre ou tout autre dissolvant à réaction alcaline.

Nouveau pain de gluten et son procédé de fabrication, par Heudebert, rep. par Chassevent. — (Br. 328250. — 12 janvier. — 24 avril. — 8 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Pain composé de gluten pur à 96 °/₀ mélangé à une caséine quelconque plasmon, ou maisine dans la proportion de 150 grammes pour 500 grammes de gluten, on a ajouté eau 250 centigrammes, sel, 20 grammes, levure, 25 grammes.

Préparation d'un lait conservé riche en matière grasse, par Sauer (Allemagne), rep. par Blouin. — (Br. 328600. — 19 janvier. — 6 mai. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un lait conservé obtenu en utilisant le vide et en employant du beurre pur soumis à l'ébullition. L'émulsion du beurre avec le lait chauffé préalablement à 65 °/₀ n'est effectué que par la formation de vagues dans le vide et à une température de 45 à 50°C.

Procédé de fabrication de poudre de lait, par Société Casein Company of America (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Lavoix et moser — (Br. 328627. — 20 janvier. — 6 mai. — 17 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le lait puis à écrémer à 260° Fahr. environ, puis à refroidir rapidement à l'évaporer à environ 110° Fahr, pour l'amener à 23° Bé mélanger avec une poudre pour absorber l'humidité, et sécher la masse et réduire en poudre.

Procédé de deshydratation par un agent absorbant de tous produits ou matières congelés dans le vide, par Morel, rep. par Chassevent. — (Br. 329092. — 4 février. — 19 mai. — 25 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Produit consistant à soumettre les produits congelés à l'action du vide en présence de corps absorbant l'humidité tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique anhydre.

Procédé de fabrication à l'aide du lait d'un extrait nutritif dit « Lacto » semblable à l'extrait de viande, par Binder. — (Br. 329706. — 25 février. — 6 juin. — 4 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° dans la peptonisation des albumines du lait ; 2° emploi d'eau oxygénée pour empêcher la formation d'acide lactique ; 3° évaporation du petit lait et élimination du sucre de lait par cristallisation ; 4° mélange de la matière peptonisée, additionnée d'un peu de phosphate monopotassique.

Nouveau procédé de conservation des matières alimentaires, par Mousson et Montupet. — (Br. 329946. — 4 mars. — 15 juin. — 8 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les substances par la vapeur d'alcool chargé d'essence d'amandes amères ou d'aldéhyde benzoïque ou autre produit pour absorber l'oxygène de l'air interposé dans les cellules du produit à conserver.

Colle de caséine perfectionnée, par Hall, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 330304. — 16 mars. — 25 juin. — 17 août 1903.)

Objet du brevet. — Colle faite avec de la caséine, du phosphate de soude, du sulfate de soude et de la chaux.

Description. Exemple. — On prend 50 à 60 parties de caséine sèche, 120 parties de phosphate, 10 parties de sulfite, 20 à 30 parties de chaux sèche éteinte ou non.

Procédé de conservation des œufs, par Jorgensen (Danemark), rep. par Matau. — (Br. 330459. — 21 mars. — 29 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper les œufs dans une solution alcoolique de laque et faire sécher.

Procédé et appareil pour la conservation des substances organiques, par Société dite Tarichos Syndicate Limited (Angleterre), rep. par Assi. — (Br. 330478. — 21 mars. — 30 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enfermer les substances dans une chambre hermétiquement close remplie entièrement et artificiellement avec l'un des gaz ou les gaz qui sont généralement produits par la décomposition de ces matières ; acide carbonique, vapeurs d'alcool, éthers-sels, etc.

Procédé permettant d'obtenir des dissolutions limpides d'agar-agar à haute teneur, par Mætschke (Allemagne), rep. par Assi. — (Br. 330595. — 25 mars. — 2 juillet. — 21 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'agar-agar sous pression avec des solutions acides telles que l'acide nitrique ou la proportion d'acide ne dépasse pas 1,50 % de l'agar-agar.

Procédé de préparation de la margarine par Société dite Hollandische Margarine Werke Jurgens et Prinzen Gesellschaft mit beschrankter Haftung (Allemagne), rep. par Casalonga. — (Br. 330904. — 4 avril. — 11 juillet. — 27 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'albumine de blé pour donner un produit brunissant par la cuisson et ayant le parfum du beurre.

Perfectionnement à l'épuration des amidons et fécules, par Verley, rep. par Josse. — (Br. 330914. — 4 avril. — 10 juillet. — 27 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application des hypochlorites alcalins pour l'épuration des amidons, les quantités d'hypochlorite sont 1,5 à 4,5 % du poids de l'amidon, l'hypochlorite étant à 45 volumes de chlore actif, la liqueur chargée d'amidon en suspension doit marquer 12° Bé.

Procédé pour l'amélioration du beurre de coco, par Müller (Allemagne), rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 334366. — 25 juillet. — 21 octobre. — 19 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre le beurre de coco avec de l'eau et du bicarbonate de sodium.

Description. — On prend 50 kilogrammes de beurre coco, 5 litres d'eau et 50 grammes de bicarbonate de sodium. On fait fondre et on maintient la température jusqu'à évaporation complète de l'eau ; puis on refroidit rapidement. On laisse en repos à la température de 5 à 10° pendant 24 heures, on presse la masse et l'on met à l'étuve. On mélange et pétrit de manière à obtenir une masse molle ne devenant pas cassante, on incorpore le beurre de coco au beurre de vache d'une façon analogue.

Procédé de préparation d'une matière adhésive pouvant servir d'agglutinant, d'épaississant etc., par Préaubert et Thulié, rep. par Thirion.— (Br. 331805. — 7 mai 1903. — 7 août. — 3 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'une émulsion d'huile, corps gras, vernis, goudron, carbure d'hydrogène, cire etc., et en général des corps non nuisibles à l'eau dans une solution aqueuse alcaline de caséine.

Description. — Pour obtenir ce produit ou pour prendre les proportions suivantes : caséine 15 à 20 parties corps émulsionné 10 à 30 parties pour 100 parties. La préparation se fait commodément à 40°-50°C.

Procédé pour conserver la viande par Dr Emmerich's fleischkonservirungs Gesellschaft mit Beschrankter Haftung, rep. par Gudman. — (Br. 328062. — 16 août 1902. — 17 août 1903. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par le lavage antérieur des gros vaisseaux sanguins par un liquide arrêtant le développement des bactéries, par exemple, l'acide acétique plus ou moins dilué de telle sorte que la putréfaction est arrêtée dans les vaisseaux sanguins tandis que le tissu musculaire reste intact.

Poudre végétale remplaçant le savon, par Ribard. — (Br. 332561. — 22 mai. — 28 août. — 31 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Poudre de fruits de *Sapindus* arbre originaire des Antilles venant très bien en Algérie. Les fruits sont séchés à 90°C avant la pulvérisation.

Nouveau procédé de conservation de la viande et autres substances alimentaires, par Compagnie Française pour l'entreprise des approvisionnements et le développement du commerce d'alimentation, rep. par Thirion. — (Br. 332607. — 29 mai. — 28 août. — 3 novembre 1903.)

Objet du brevet.— Procédé consistant en : 1° deux traitements préalables des substances par le vide ; 2° l'introduction dans un récipient contenant des vapeurs sèches de formol ; 3° emploi de la stérilisation discontinue ; 4°) traitement pasteuriseur par le vide pour enlever le formol adhérent aux parties superficielles.

Procédé de conservation de la viande, par Schad (Allemagne), rep. par Augier. — (Br. 332937. — 10 juin. — 7 septembre. — 11 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la viande à l'action des vapeurs d'acide sulfureux. Pour conserver 10 kilogrammes de viande avec du soufre dans une capacité de 25 dc. on emploie 10 grammes de soufre.

Préparation d'un extrait de lait similaire d'un extrait de viande, par Eberhardt (Allemagne), rep. par Casalonga. — (Br. 333133. — 17 juin. — 12 septembre. — 16 novembre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter la caséïne du lait, traiter cette caséïne par de la trypsine en liqueur alcaline ou par de la pepsine en liqueur acide. Puis on mélange cette caséïne avec l'extrait du petit-lait, dont on sépare la plus grande partie du sucre de lait.

Perfectionnements apportés à la fabrication des colles, par Schneider (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 333277. — 23 juin. — 17 septembre. — 20 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire macérer les os dans un sel cédant de l'oxygène tel que le permanganate en solution acide.

Procédé pour rendre les bois incombustibles, par Peddle (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Sturm. — (Br. 333453 — 30 juin. — 22 septembre. — 26 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer les bois d'une solution aqueuse ou alcoolique de sels incombustibles et à sécher.

Procédé de conservation du lait, par Oliviero, rep. par Assi. — (Br. 333526. — 2 juillet. — 24 septembre. — 27 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à priver le lait d'air par l'action du vide, puis, à le soumettre dans un autoclave sous pression à l'action de la vapeur.

Traitement du jaune d'œuf par l'acétone pour en préparer une substance alimentaire contenant de la lécithine et du fer organique, par Lavis (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 333540. — 3 juillet. — 24 septembre. — 27 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le jaune d'œuf par l'acétone pour en extraire la lécithine et l'huile et obtenir un résidu pulvérulent contenant de l'albumine, des nucléines, etc.

Traitement de la farine pour la purifier et en augmenter les propriétés nutritives, par Alsop (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Josse. — (Br. 333709. — 9 juillet. — 29 septembre. — 2 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la farine à l'action d'une matière gazeuse qui la blanchit, la purifie et diminue les produits hydrocarbonés et augmente les matières protéiques. Le milieu gazeux est constitué par de l'air soumis au préalable à l'action d'un arc électrique ou d'une décharge électrique avec étincelle ; en somme il y a production d'ozone.

Procédé et appareil pour le traitement du lait, par Gaulin, rep. par Blétry. — (Br. 333793. — 11 juillet. — 1er octobre. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé et appareil pour le traitement du lait écrémé ou de la caséïne consistant dans l'addition avant la pasteurisation d'une quantité de lessive de soude titrée convenablement, dosée suivant le degré d'acidité du lait.

Procédé pour la fabrication d'une matière alimentaire avec le sang, par Société Aktiengesellschaft für Chemische Industrie (Autriche), rep. par Rigot et Prévost. — (Br. 333823. — 15 juillet. — 2 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sang par la soude caustique, puis à précipiter les matières albuminoïdes.

Description. — Le sang, 1 kilogramme est traité par 50 centimètres cubes de soude caustique à 35-40° B et chauffé à 80-85°. Après 24 heures de repos, maintenir cette température 1 ou 2 heures, puis on additionne de chlorure d'ammonium jusqu'à réaction faiblement alcaline du tournesol. Les albuminoïdes précipités sont redissous, reprécipités et séchés à basse température.

Perfectionnement aux matières filtrantes, par Société Anonyme le Carbone, rep. par Chassevent. — (Br. 333850. — 11 juillet. — 3 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Matières filtrantes constituées par un mélange de ciment-charbon, de tan, de coke, de noir animal, ou autres matières analogues, mélange pouvant être moulé sous pression ou non.

Procédé pour rendre le bois plus apte à absorber les couleurs, par Von Brenner (Autriche), rep. par Gardet. — (Br. 334663. — 17 août. — 30 novembre. — 29 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois injecté d'abord à la vapeur d'eau, à l'acide sulfurique à 10-20° B. que l'on injecte sous pression.

Procédé de carburation de l'alcool, par Hache. — (Br. 334783. — 22 août. — 4 novembre. — 30 décembre 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la distillation d'un mélange d'alcool et de pétrole brut.

Perfectionnements dans la préservation du bois, par Ferrel (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thierry. — (Br. 335054. — 5 septembre. — 12 novembre 1903. — 11 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 45-50° B. additionnée d'une quantité suffisante de chlorure de sodium en solution à 24° Bé, puis d'une solution de soude caustique à 26° Bé. Le tout est ramené à 20° Bé par de l'eau. On peut ajouter du carbonate de chaux ou du carbonate de magnésie.

Perfectionnements dans la préservation des bois, par Ferrel (Etats-Unis d'Amérique), rep. par Thierry. — (Br. 335055. — 5 septembre. — 12 novembre 1903. — 11 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du sulfate d'alumine additionné d'acide oxalique.

Description. — *Exemple :* A une solution de 280 grammes d'alumine par litre on ajoute 12 grammes d'acide oxalique et on imprégne le bois pour le rendre incombustible.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

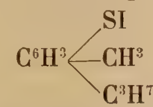
PRODUITS ORGANIQUES

Production de benzène et isomères. A. Nikiforoff, à Moscou. — (Br. américain 755309. — 8 septembre 1902. — 22 mars 1904.)

Des hydrocarbures bruts ayant un point d'ébullition supérieur à 200° C. sont amenés en contact avec une surface portée à une température de 500° C., puis on élève la température et la pression et on obtient ainsi par distillation un mélange de produits aromatiques duquel on peut extraire du benzène.

Hydrocarbure sulfoiodé. F. T. F. Stephenson, à Détroit, Mich. — (Br. américain 755808. — 8 septembre 1902. — 22 mars 1904.)

Ce nouveau composé est obtenu en substituant dans un hydrocarbure hydroxylé, du soufre à l'oxygène et de l'iode à l'hydrogène. Il a probablement pour formule :



C'est une poudre légèrement brune, à peu près inodore, légèrement soluble dans les alcalis concentrés et l'alcool absolu, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, le collodion et les huiles fixes.

Monobenzoyloerbutine. Carl Vilmar, à Zellerfeld. — (Br. américain 757370. — 24 octobre 1902. — 12 avril 1903.)

On fait réagir le chlorure de benzoyle sur l'erbutine et on ajoute un alcali pour saturer le produit de la réaction.

Oxydation des composés organiques. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning. — (Br. américain 757136. — 4 septembre 1902. — 12 avril 1904.)

Les hydrocarbures ou leurs produits de substitution peuvent être oxydés au moyen des sels cériques.

Obtention d'acide salicylique. Société chimique des Usines du Rhône, à Lyon et Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 757702. — 19 mars 1901. — 19 avril 1904.)

On fond avec un alcali un sel alcalin de l'acide sulfobenzénique. Du mélange de phénate alcalin et de sulfite formé, on sépare une partie de ce dernier et on traite le reste par l'acide carbonique.

Procédé de préparation d'alcool butylique tertiaire halogéné. T. B. Aldrich, à Détroit, Mich. — (Br. américain 761188. — 21 août 1901. — 31 mai 1904.)

On soumet à la distillation sèche les sels de chaux des acides gras monobasiques. On obtient ainsi des cétones que l'on traite par un hypochlorite de façon à chlorer environ la moitié de la quantité d'acétones employée. Au moyen d'un agent de condensation tel que la soude caustique on provoque la condensation des acétones avec leurs produits de substitution chlorés. On obtient de la sorte de l'alcool butylique tertiaire trichloré.

Procédé de préparation d'alcool butylique tertiaire tribromé. T. B. Aldrich, à Détroit, Mich. — (Br. américain 761189. — 21 août 1901. — 31 mai 1904.)

On condense au moyen d'une quantité relativement petite de soude caustique de l'acétone et du bromoforme. Puis on distille sous pression réduite de façon à séparer l'excès de bromoforme et d'acétone, puis on fait passer un courant de vapeur.

Procédé de préparation des éthers alkyliques de l'acide 3,4-diamidobenzoïque. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 761998. — 3 septembre 1903. — 7 juin 1904.)

Ces éthers sont obtenus en éthérifiant l'acide 4-amidobenzoïque, puis nitrant et traitant par les réducteurs. La nitration s'effectue après que le groupe amido a été transformé en un groupe acydilamido et la réduction après élimination du groupe acydilique.

Ces éthers sont des substances blanches facilement cristallisables, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Leur solubilité dans l'eau est plus grande que celle des produits similaires précédemment décrits.

Nouvel insecticide. P. Bachmann, à Cologne. — (Br. américain 759208. — 16 juin 1902. — 3 mai 1904.)

Cet insecticide est constitué par un dérivé du dioxynaphtylméthane, soluble dans l'eau, obtenu en chauffant un mélange liquide de savon de potasse et de naphtol dissous dans la formaline.

Appareils pour la fabrication des cyanures. J. A. Kendall, à Londres. — (Br. américain 760997. — 18 janvier. — 24 mai 1904.)

Obtention d'acides organiques des vinasses de mélasses et de betteraves. Hermann Schrader, à Hönningen. — (Br. américain 761412. — 1er juillet 1902. — 31 mai 1904.)

Les vinasses sont concentrées et traitées par l'acide sulfurique pour saturer l'alcali. Le sulfate de potasse est séparé, on concentre de nouveau pour en séparer une nouvelle quantité, puis on se débarrasse de l'excès d'acide sulfurique et traite à chaud par les agents décolorants. On obtient ainsi un liquide sirupeux de couleur légèrement jaune ayant une odeur et une saveur aromatique ; facilement soluble dans l'eau et difficilement soluble dans l'éther. Il a pour constitution probable

$$COOH.\ CH^2Az(CH^3)^3OH.$$

Nouveau composé dérivé de la formaldéhyde. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 761260. — 16 octobre 1902. — 31 mai 1904.)

Ce composé est un produit de condensation dérivé du goudron de bois et de la formaldéhyde susceptible d'être employée en médecine. Il n'est pas toxique, est presque inodore, il ne tache ni n'irrite la peau, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acétone, le chloroforme et l'acide acétique glacial, plus difficilement soluble dans l'alcool, le benzol, l'alcool méthylique et les alcalis caustiques.

Procédé de réduction des dérivés nitrés. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 761284. — 13 décembre 1902. — 31 mai 1904.)

La substance à réduire (susceptible de former une amine) est introduite à la cathode dans l'électrolyte acide d'une cellule électrolytique. La cathode est en plomb.

Homologues de l'isoionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. américain 762765. — 23 août 1901. — 14 juin 1904.)

On obtient des homologues des homo ionones cycliques en traitant par les agents de condensation un mélange d'isomères du citral cyclique et de cétones homologues. Les produits obtenus sont des homologues de la β ou isionone et possèdent l'odeur de violette.

Procédé de préparation de la saponine. E. Merck, à Darmstad. — (Br. américain 763003. — 1er février. — 21 juin 1904.)

On traite un extrait de guaïa contenant des saponines par de l'acétate de plomb qui précipite sous forme de sel de plomb une saponine acide. La saponine neutre qui reste en solution est précipitée par le sous acétate de plomb, ce précipité est traité par l'hydrogène sulfuré qui libère une saponine neutre soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther qui peut être précipitée de sa solution aqueuse ou alcoolique par addition de sulfate d'ammonium. Elle donne avec le réactif de Mandelin une coloration d'abord violet puis rouge, rose ; une coloration violette avec le réactif de Merck et une coloration rouge lorsqu'on le chauffe avec le réactif de Millon.

Produit de condensation des nitramines aromatiques avec la formaldéhyde. Farbwerke autrefois Meister, Lucius et Buming, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 763756. — 13 avril. — 28 juin 1904.)

On fait réagir la formaldéhyde sur une solution aqueuse renferment un sel d'une nitramine primaire. En réagissant ainsi sur la nitro-ortholuidine ($CH^3 — AzH^2 — AzO^2$ 1, 2, 4) fusible à 107° la formaldéhyde donne un produit de condensation fusible à 220° C. C'est une poudre cristalline jaune insoluble dans l'eau, à peu près insoluble dans les principaux solvants organiques, soluble à chaud sur l'acide acétique glacial.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Procédé pour l'obtention de corps gras ou d'acides gras contenant du brome et de l'iode. Dr Wilhelm Majert, à Berlin. — (Br. allemand 139566, du 4 février 1902.)

Les acides gras ou leurs éthers sont traités simultanément par le brome et l'iode en quantité insuffisante pour la complète halogénation. Les nouveaux produits se distinguent des composés chloroiodés connus en ce qu'ils renferment l'iode à l'état faiblement combiné. Leur action thérapeutique est donc plus immédiate.

Procédé pour la production d'un composé de fer et d'arsenic soluble. Dr Leopol Spiegel, à Charlottenburg. — (Br. allemand 146456, du 18 avril 1902. — Addition au brevet 138754, du 2 juillet 1901.)

D'après le procédé décrit dans le brevet principal, ce composé peut être obtenu en faisant agir une solution d'acide arsenique dans la glycérine sur l'hydrate ou le carbonate ferreux. A la place de l'hydrate ferreux, on peut employer des carbonates ferreux naturels.

Procédé pour l'obtention de dérivés amidés des alcools oxybenzyliques ou de leurs éthers. Farbenfabriken vorm. Friedrich, Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 148977, du 17 avril 1901.)

Les amides des alcools benzyliques ou de leurs éthers s'obtiennent en réduisant les dérivés nitrés correspondants. Les nouveaux produits sont destinés à l'usage médical.

Procédé pour amener en solution les antiseptiques insolubles ou peu solubles. Chemische Werke « Hansa », à Hemelingen, près Brême. — (Br. allemand 149273, du 24 février 1903.)

Le procédé qui a trait spécialement au tymol, au salol et au menthol, consiste à dissoudre l'antiseptique dans une solution neutre de savon et à traiter la solution par l'aldéhyde formique. Le produit obtenu en évaporant la solution est soluble en toute proportion dans l'eau.

Procédé pour la production d'une combinaison de 4-diméthylamido-1-phényl-2,3-diméthyl-5-pyrazolone avec le butylchloral hydraté. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brünning, à Höchst-s/M. — (Br. allemand 150799, du 17 mai 1903.)

Le butylchloral hydraté, CH^3. CH (Cl). C. Cl^3. CH $(OH)^2$ s'unit au 4-diméthyl-1-phényl-2,3-diméthyl-5-pyrazolone pour former une combinaison bien cristallisée et répondant à la formule $C^{17}H^{24}Az^3O^3Cl^3$. Le nouveau composé a une action sédative.

Procédé pour la production de dérivés de la xanthine. C. F. Bœhringer et Fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 151133, du 2 octobre 1902.)

Lorsqu'on fait bouillir avec l'eau les 7-trichlorméthylxanthènes, il se produit un dégagement d'acide carbonique, avec formation du dérivé suivant :

$$OC\left\langle\begin{array}{l} RAz.\ CO \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad\ \ C.\ AzR \\ \quad\quad\ \ \| \quad\ \searrow \\ RAz.\ CAz \,/\!\!/\, CCl^3 \end{array}\right. + 2\,H^2O = OC\left\langle\begin{array}{l} RAz.\ C \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad\ \ C.\ AzR \\ \quad\quad\ \ \| \quad\ \searrow \\ RAz.\ CAz \nearrow CH \end{array}\right.$$

Procédé pour la production de composés d'aldéhyde formique, de bismuth et d'albumine. Kalle et Cie, à Biebrich s/R. — (Br. allemand 150201, du 11 septembre 1902.)

La bismuthose, composé de bismuth et d'albumine qui s'obtient d'après le procédé décrit dans le br. 117269, rend de bons services dans la thérapie des maladies de l'estomac et des intestins, mais elle possède la propriété de gonfler en présence d'eau pour former une masse butyreuse, ce qui s'oppose à son usage externe. On peut parer à cet inconvénient en traitant la bismuthose par l'aldéhyde formique.

Procédé pour la production d'une poudre à base d'huile de ricin et de saveur agréable. Dr Hugo Winternitz, à Halle. — (Br. allemand 150554, du 9 juillet 1902.)

On évapore une émulsion d'huile de ricin avec du petit lait condensé.

Procédé pour la production d'huiles iodées et bromées sèches et pulvérulentes. Dr Hugo Winternitz, à Halle. — (Br. allemand 150763, du 7 décembre 1902.)

Les huiles bromées ou iodées sont émulsionnées avec du lait condensé ou des sels de caséine et du sucre de lait, et le tout est évaporé à siccité dans le vide.

Procédé pour extraire du coagulum sanguin la substance qui empêche la coagulation du sang. C. Sachse et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 150805, du 20 mai 1903.)

L'extrait aqueux du coagulum est traité par la vapeur de chloroforme, d'éther ou de sulfure de carbone pour précipiter les albumines qu'il tient en solution. La substance active n'est pas altérée par ce traitement.

Procédé pour la production de solutions aqueuses d'éthers amido-carboniques aromatiques. Dr Edouard Ritsert, à Francfort s/M. — (Br. allemand 151046, du 4 juin 1902.)

En mélangeant des solutions d'acides phénolsulfoniques et d'éther éthylique de l'acide p-amidobenzoïque (anesthésine), l'on obtient des solutions antiseptiques, anesthésiques et non irritantes.

Procédé pour l'obtention d'extraits à usage médical. Georg Berthold Löffer, à Londres. — Br. allemand 151208, du 29 janvier 1903.)

Lorsqu'on fait fermenter des drogues avec des solutions sucrées et que l'on évapore le tout, on obtient des extraits à bon marché. En employant du moût de vin à la place des solutions sucrées, on a directement des vins médicamenteux.

Procédé pour la production de dérivés acidylés des éthers alcoylés de l'acide rufigallique. Chemische Fabrik auf Aetien, vorm. C. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 151724, du 1er mars 1903.)

On fait agir l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle sur éther alcoylé de l'acide rufigallique. Les dérivés obtenus sont employés comme purgatifs.

Procédé pour la production d'éthers alcoylés de l'acide 3.4-diaminobenzoïque. Dr Eduard Retsert et Dr Wilhelm Eystein, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 151725, du 7 avril 1903.)

Les éthers alcoylés de l'acide 3,4-diaminobenzoïque s'obtiennent soit en nitrant les éthers 4-aminobenzoïques acidylés et réduisant les produits après élimination du groupe acidyle, soit en éthérifiant l'acide acidyle-4-amino-3-nitrobenzoïque et éliminant le groupe acidyle avant de soumettre le produit à la réduction. Les éthers ainsi obtenus seraient employés comme succédané de la cocaïne, étant moins toxiques que celle-ci.

COO. R

(noyau benzénique) — AzH^2

AzH^2

Procédé pour la production de l'acide CC-dialcoylbarbiturique. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 147278, du 21 août 1902, addition au br. 146496, du 9 juillet 1902.)

Les acides barbituriques dialcoylés s'obtiennent, d'après le procédé décrit dans le principal brevet, en condensant les éthers maloniques dialcoylés avec l'urée. A la place de l'urée, on peut employer ses dérivés acétylés qui se condensent facilement avec les éthers maloniques dialcoylés en présence d'alcoolates métalliques.

Procédé pour la production de l'acide CC-barbiturique dialcoylé. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 147279, du 24 décembre 1902, addition au br. 146496, du 9 juillet 1902).
A la place des alcoolates métalliques employés comme agent de condensation (voir le brevet précédent), on peut aussi utiliser les métaux alcalins ou les amides de ceux-ci.

Procédé pour la production de l'acide CC-barbiturique dialcoylé. Maison E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 147280, du 24 décembre 1902, addition au br. 146496, du 9 juillet 1902).
L'opération décrite dans le principal brevet devant s'effectuer à une température supérieure au point d'ébullition de l'alcool, on peut employer les alcoolates alcalins pulvérisés et secs pour n'avoir pas à opérer en vase clos.

Procédé pour la production de monobenzoylarbutine. Carl Vilmar, à Zellerfeld. — (Br. allemand 151036, du 28 janvier 1902.)
On obtient l'arbutine monobenzoylée en faisant agir du chlorure de benzoyle sur une solution d'arbutine en excès et neutralisant au fur et à mesure l'acidité formée. Le produit obtenu est dépourvu de saveur et se laisse facilement saponifier. Il en résulte que, dans le système animal, ce produit doit facilement se dédoubler avec régénération de l'arbutine.

Procédé pour la production de combinaisons d'éthers amidocarbonés aromatiques avec des acides phénolsulfoniques. D[r] Eduard Ritsert, à Francfort.

Procédé pour la production d'une combinaison de santalol et d'aldéhyde formique. D[r] Alfred Stephan, à Gross-Lichterfelde, près Berlin. — (Br. allemand 148944, du 7 octobre 1902.)
On traite le santalol ou l'essence de santal par l'aldéhyde formique en présence d'acides minéraux en solution aqueuse. Le produit obtenu serait spécifique contre la néphrite et la cystite.

Procédé pour l'obtention de 1.4-monoformylamidonaphtol. D[r] Franz Gaess, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 149022, du 6 mars 1902.)
On fait chauffer le 1.4-amidonaphtol avec l'acide formique ou le chlorhydrate de 1.4-amidonaphtol avec un formiate alcalin et l'acide formique. Le groupe hydroxyle n'est pas attaqué même lorsque l'acide formique est employé en excès.

Procédé pour la production de composés iodés presque dépourvus de saveur. Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 150434, du 7 août 1902).
Les graisses iodées préparées d'après le br. 96495 ne peuvent servir à l'usage interne en raison de la saveur désagréable du groupe gras qui est mis en liberté. Mais les sels des acides gras iodés ne présentent pas cet inconvénient. Ces sels ne peuvent pas être obtenus par saponification directe des corps gras iodés. On les prépare en transformant en sels les produits d'addition iodochlorés obtenus en traitant l'acide oléique en excès par le chlorure d'iode.

Procédé pour accélérer la disparition de la saveur amère des graines contenant de l'amygdaline au moyen des ferments qu'elles renferment. Friedrich Lodholz, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 150277, du 10 mai 1903.)
On fait le vide dans l'appareil renfermant les graines, on les traite par l'eau sous pression (2 à 5 atmosphères). L'eau pénètre plus facilement à l'intérieur des graines et l'action de l'enzyme se trouve ainsi accélérée.

Procédé pour la production d'amidoantipyrine diméthylée et diéthylée. W. Majert, à Berlin. (Br. anglais 26353, du 29 novembre 1902.)
On obtient la diméthyl-1-phényl-2,3-diméthyl-4-amido-5-pyrazolone en faisant l'acide acétique ou l'acide propionique halogéné sur le 1-phényl-2.3-diméthyl-4-amido-5-pyrazolone. On chauffe le corps ci-dessus avec 2 molécules 1/2 d'acide acétique bromé ou iodé et 3 molécules 1/2 de carbonate de soude d'abord au bain-marie, ensuite au bain d'huile, à la température de 120 à 130°, jusqu'à ce que l'acide carbonique cesse de se dégager. Le liquide clair est ensuite chauffé à l'autoclave avec l'acide sulfurique à la température de 150 à 160° pendant 4 à 5 heures.

Dérivés de la Xanthine. C.F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 757328. — 7 février 1903. — 12 avril 1904.)
Ce brevet qui ne renferme pas moins de 32 revendications a trait à l'obtention d'une trichlorométhylcaféine que l'on peut obtenir en faisant réagir le chlore sur une méthylcaféine en solution dans le chloroforme. Après évaporation du chloroforme on dessèche et reprend par l'éther acétique qui par évaporation laisse déposer la 8-trichlorométhylcaféine sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 182-184° C. Elle est stable et non volatile à la température ordinaire et se dissout à chaud dans le chloroforme et l'acide acétique.

Dérivé de la Xanthine. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 757329. — 7 février 1903. — 12 avril 1904.)
On traite avec de l'eau la 8-trichlorométhylxanthine possédant un groupe CH^2Cl en position 7, la formaldéhyde se dégage, on acidifie légèrement la solution et laisse refroidir.

Aloxycaféine et procédé de préparation. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 757330. — 10 février 1903. — 12 avril 1904.)
On traite la 3,8-dichlorocaféine par l'alcool méthylique par exemple pour former la 3-méthoxy-8-chlorocaféine qui traitée par le méthylate de sodium se transforme en 3,8-diméthoxycaféine. Cette dernière chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique se transforme à son tour en 3-méthoxy-8-hydroxycaféine qui cristallise en aiguilles par refroidissement de la solution chlorhydrique. Elle fond à 228-229° C., se dissout facilement dans l'eau chaude, l'alcool méthylique ou éthylique chauds, se dissout également dans les alcalis et dans l'ammoniaque et donne la réaction de la murexide.

SUCRE

Procédé d'extraction du sucre. Léon Naudet, à Paris. — (Br. américain 746734. — 11 avril. — 15 décembre 1903.)

Ce procédé est basé sur un traitement un peu spécial des cassettes et des jus dans les diffuseurs.

Méthode de carbonisation continue des jus sucrés. L. Naudet, à Paris. — (Br. américain 746735. — 7 mai. — 15 décembre 1903.)

Appareil pour l'extraction du sucre. L. Naudet, à Paris. — (Br. américain 746736. — 7 mai 1903. 15 décembre 1903.)

C'est une batterie de diffusion pourvue d'accessoires spéciaux permettant l'application du procédé faisant l'objet du brevet 746734.

Procédé de fabrication du sucre. J. Mc Glashan, Cawnpore, Indes. — (Br. américain 751999. — 16 février 1903. — 9 février 1904.)

Les solutions qui renferment à la fois du sucre inverti et du saccharose sont additionnées d'un ferment ne pouvant invertir le saccharose, mais susceptible de transformer le sucre inverti en alcool et acide carbonique. On chasse ensuite ces derniers par distillation.

Production de dextrine. G. Reynaud, à Paris. — (Br. américain 755390. — 10 septembre 1902. — 22 mars 1904.)

Dans un autoclave muni d'un malaxeur on chauffe pendant deux heures à une température de 160 à 220° C. de la tourbe avec deux fois son poids d'eau. La cellulose se transforme en achrodextrine.

Préparation d'amidon de pommes de terre. Goldschmidt, Tajkowitz et J. Hasck, à Smichov. — (Br. américain 755879. — 11 avril 1903. — 22 mars 1904.)

On réduit les pommes de terre en une pulpe dont on prévient la fermentation par addition de produits chimiques, puis on centrifuge et sépare la partie solide que l'on dessèche et pulvérise.

Production de spiritueux. Jules Sanguineti, à Lille. — (Br. américain 757352. — 22 décembre 1902. — 12 avril 1904.)

Ce procédé consiste à se servir d'une levure purifiée provenant d'un moût de même nature que celui dans lequel elle doit être employée. Il est dit, sans raison apparente, qu'une certaine quantité d'alcool obtenu au moyen de ce même moût est ajouté à la culture de levure pure pour en arrêter le développement.

CIMENT. — CÉRAMIQUE.

Obtention de ciment au moyen de scories. H. Passow, à Hambourg. — (Br. américain 747919-747920-747921. — 16 août 1900. — 22 décembre 1903.)

Procédé de traitement de la chaux. J. J. Feely, à Whiteplein, N. J. — (Br. américain 747689. — 5 mars. — 22 décembre 1903.)

La chaux est éteinte au moyen d'une solution aqueuse d'acide acétique.

Obtention de ciment hydraulique. J. Gresly, à Liesberg, Suisse. — (Br. américain 748943. — 26 février 1903. — 5 janvier 1904.)

On mélange intimement du calcaire, des silicates d'alumines avec de la chaux principalement sous forme de carbonate avec une petite addition de plâtre de façon à avoir dans le mélange un nombre de molécules de chaux plus grand que la somme des molécules de silice et d'alumine.

Briques réfractaires. Fr. Krüger, à Berlin. — (Br. américain 751080. — 20 avril 1903. — 2 février 1904.)

A une solution chaude de silicate de soude ou de potasse on ajoute un mélange de résidus de pierre à plâtre et d'amiante pulvérisée, on mélange jusqu'à obtention d'une masse plastique que l'on moule, on porte ensuite les briques au rouge.

Ardoise artificielle. J. T. South, à Brighton, Angleterre. — (Br. américain 750905. — 20 avril 1903. — 2 février 1904.)

Cette ardoise est formée par un mélange de ciment, d'oxyde rouge de fer, de permanganate de potassium, et d'une matière colorante.

Pierre artificielle. Virge Steger, à Bonham, Texas.— (Br. américain 756295. — 20 novembre 1903. — 5 avril 1904.)

On mélange 93 parties de sable avec 7 parties de chaux et on forme des briques en se servant d'une solution de carbonate de soude à 1 %. On soumet ensuite à l'action de la vapeur pendant 10 heures environ. Au besoin la vapeur pourra être préalablement traitée par 9 livres de potasse caustique et 8 livres de fleur de soufre.

Ciment à la magnésie. E. Bidtel, à Milwankee, Wis. — (Br. américain 757252. — 29 juin. — 12 avril 1904.)

La composition de ce ciment peut être représentée par la formule :

$$MgCl^2 5MgO + 17H^2O + BaSO^4.$$

On fait un mélange de magnésie, sulfite de magnésium et chlorure de baryum, par addition la double décomposition s'effectue, le chlorure de magnésium s'unit à la magnésie tandis que le sulfite de baryte reste emprisonné dans la masse.

Ciment à la magnésie. T.-W. Cappon, à Ossining, N. Y. — (Br. américain 757883. — 2 décembre 1903. — 19 avril 1904.)

On ajoute de l'acide chlorhydrique à de la dolomie calcinée et plus ou moins hydratée, ou encore on ajoute un chlorure approprié à un mélange de magnésie, de chaux et de sable.

Produits réfractaires. A.-T. Mac Farlane, à Rochester, Angleterre. — (Br. américain 757821. — 10 mai 1902. — 19 avril 1904.)

On fait un mélange de ciment de Portland et de goudron et après compression on brûle le goudron.

Procédé de préparation du plâtre (*sic*). W. Brothers, à Prestwich, Angleterre. — (Br. américain 757649. — 13 juillet 1903. — 19 avril 1904.)

On chauffe le sulfite de calcium avec une solution bouillante de sulfate de potassium puis on sépare la matière solide et sèche avant complet refroidissement.

HUILES

Procédé de purification des huiles. J.-C. Fleming, à New-York, N. Y. — (Br. américain 749925. 28 mai 1902. — 19 janvier 1904.)

On ajoute à l'huile une solution de borax et on traite par l'acide carbonique en favorisant le plus possible le contact.

Production de vernis. G. Fry, à Berwick upon Tweed. — (Br. américain 754298. — 12 décembre 1902. — 8 mars 1904.)

On obtient des vernis colorés en jaune-orange ou rouge en oxydant ou nitrant au moyen de l'acide nitrique les hydrocarbures végétaux tels que la colophane préalablement dissous dans une huile et décomposant ensuite les dérivés nitrés qui ont pu se former.

Traitement de la farine. J.-N. Alsop, à Owensboroky.

On soumet de l'air à l'action de l'arc électrique de façon à former des composés oxygénés de l'azote, puis on introduit cet air modifié en présence de farine de façon à transformer une partie de l'amidon en matières protéiques.

Gomme pour remplacer le copal. C. Ludwig, à Schönberg. — (Br. américain 760541. — 22 décembre 1903. — 24 mai 1904.)

On fait bouillir 9 parties d'hydrate de potassium et 140 parties d'eau, on ajoute 56 parties d'une résine soluble dans l'alcool, et 1 ou 2 $^0/_0$ d'acide oléïque ; puis on décompose lé mélange refroidi par l'acide sulfurique, on lave et sèche.

Procédé pour la récupération de la graisse de laine. C.-E. Sweet, à Providence, R. I. — (Br. américain 761265. — 10 mars 1903. — 31 mai 1904.

Aux eaux de lavage des laines on ajoute un manganèse ou permenganèse jusqu'à disparition de la coloration puis on ajoute un acide et recueille la magma qui se rassemble à la surface ; on en extrait l'eau et on le traite par un solvant approprié.

Obtention d'acides gras. Vereignité Chemische Werke Actien Gesellschaft, à Charlottenburg. — (Br. américain 762026. — 24 octobre 1902. — 7 juin 1904.

Les graisses émulsionnées sont placées en milieu acide et soumises à l'action des ferments décomposant l'huile et que l'on trouve dans les graines ou plantes oléagineuse, les graines de ricin par exemple.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de récupération de l'hydroxyde de nickel. H.-H. Fresch, à New-York. — (Br. américain 763053. — 12 septembre 1903. — 21 juin 1904.)

Le chlorure double de nickel et d'ammonium est mis en suspension dans une solution de chlorure de calcium que l'on chauffe, il se dégage de l'ammoniac et il se précipite de l'hydrate de nickel, le nickel qui reste dissous à l'état de chlorure est précipité par un réactif approprié.

(L'auteur a sans doute en vue la récupération de l'hydroxyde de nickel, non pas du chlorure double de nickel et d'ammonium, comme il l'appelle à tort sur ses brevets mais bien du chlorure de nickel ammoniacal obtenu dans son procédé de préparation de la soude caustique au moyen d'une saumure ammoniacale et de l'hydroxyde de nickel. Il est en effet difficile de récupérer l'hydrate sous une autre forme que $4 NiH^2O^2$, H^2O et c'est NiH^2O^2, H^2O qui est praticulièrement désirable car lui seul est suffisamment soluble dans l'ammoniac pour permettre à la réaction de s'effectuer convenablement. Mais il ne semble pas que ce dernier brevet sovle le problème car l'hydroxyde obtenu par le procédé qu'il revendique ne paraît pas être NiH^2O^2, H^2O et n'est que très peu soluble dans l'ammoniac).

Procédé de préparation du sulfite de cuivre. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 763478. — 28 juillet 1902. — 28 juin 1904.)

On fait bouillir une solution renfermant du sulfite de cuivre, du sulfite de protoxyde est de peroxyde de fer et des minerais de cuivre bien grillés ou du cuivre de cémentation. Le peroxyde de fer et d'abord précipité, on porte alors la température au-dessus de 160° C. de façon à précipiter le sulfate de protoxyde de fer et on filtre.

Procédé d'obtention d'anhydride nitreux et de nitrites. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 763491. — 16 juillet. 1903. — 28 juin 1904.)

Ce procédé consiste à faire passer un mélange d'ammoniac et d'oxygène en excès sur l'oxyde d'un

métal lourd, l'oxyde de fer par exemple, porté à une température supérieure à 650° C. et inférieure à 750° C. Les vapeurs d'anhydride nitreux peuvent être absorbées par l'oxyde ou le carbonate d'un métal alcalin.

Procédé d'obtention d'acide sulfurique. A.-L. Stinville, à Paris. — (Br. américain 765520. — 21 janvier 1903. — 19 juillet 1904.)

On fait circuler dans le bas des chambres de plomb un acide ayant une densité de 3 à 5° Bé inférieure à celle de l'acide qui se produit sur les parois verticales des chambres et une température de 15 à 20° C plus basse que celle des gaz dans les chambres.

Procédé pour les transformation du brome en bromures et bromates. Dow Chemical C°, à Midland, Mich. — (Br. américain 765417. — 29 décembre 1903. — 19 juillet 1904.)

On fait arriver du brome et de l'air à peu près exempt d'acide carbonique sur du bicarbonate de potassium.

Procédé pour éliminer l'acide carbonique des carbonates alcalins. Dow Chemical C°, à Midland, Mich. — (Br. américain 765418. — 22 juillet 1903. — 19 juillet 1904.)

On fait passer dans la solution de carbonate un courant d'air exempt d'acide carbonique et chargé de brome.

Procédé de traitement des résidus provenant de la fabrication du blanc de plomb. — United Lead C°, à Jersey, City.

Ces résidus consistant en carbonate de plomb, d'oxyde de plomb et plomb métallique sont alternativement humectés avec de l'acide acétique et soumis à l'action d'un gaz corrosif. L'acide acétique doit être d'une concentration telle qu'il puisse transformer en acétate l'oxyde de plomb et le plomb métallique mais non pas le carbonate (?)

PIGMENTS

Procédé d'obtention de pigments. W.-J. Armbruster, à Saint-Louis Mis. — (Br. américain 751444. — 13 octobre 1902. — 9 février 1904.)

Un minerai de zinc est traité par un acide approprié, la solution est traitée par un sel de zinc qui précipite des impuretés, de fer etc. et la solution ainsi purifiée est additionnée d'un sel de baryum qui précipite tout le zinc, on décante est ajouté de l'acide sulfurique pour précipiter le baryum et l'état de sulfate et régénérer l'acide initial. Les précipités obtenus sont ensuite mélangés.

Nouveau pigment. A.-S. Ramaye, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 758687. — 27 mai 1903. — 3 mai 1904.

Ce pigment est un mélange de sulfate ferrique basique ayant pour formule Fe^2O^3, $Fe^2(SO^4)^3$ et d'un hydrate basique Fe^2O^3 $Fe^2(OH)^6$; il possède une couleur jaune d'or et son pouvoir absorbant pour les huiles varie avec les proportions relatives de sulfite et d'oxyde. On l'obtient en oxydant une solution de sulfite ferreux de façon à précipiter un sulfate ferrique basique sur lequel, par une autre oxydation et après dilution de la liqueur on précipite un hydrate ferrique basique.

Composition. C. Ellis, à Boston, Mass. — (Br. américain 760185. — 8 novembre 1901. 17 mai 1904. Mélange de palmitate zinco-aluminique, huile de lin, térébenthine, etc.

Composition pour la teinture. J.-M. Lawton, à Worcester. Mass. — (Br. américain 763616. — 4 janvier. — 28 juin 1904.)

Mélange de bichromate de potassium, acide oxalique et eau d'une substance renfermant du gluten, de la crème de tartre de l'acide tartrique, du bichromate et du bicarbonate de soude, des nitrites de fer et de soude, de l'acide pyroligneux et de l'acide sulfurique.

Pigment à base de fer pour la peinture à l'huile. C.-H. Viggars, à Milton Mass. — (Br. américain 763575. — 11 mai 1903. — 28 juin 1904.)

On traite des composés aromatiques nitrés par de la limaille de fer et une solution de sulfite de fer, il se dépose un sulfite basique mélangé d'oxyde que l'on sépare par filtration et que l'on chauffe sans cependant calciner. La poudre après refroidissement peut s'employer en peinture.

MÉTALLURGIE

Procédé pour la réduction des métaux. C. Diesler, à Coblentz. — (Br. américain 764044. — 12 janvier 1901. — 3 juillet 1904.

On fait un mélange de la substance à traiter avec du carbonate de chaux et du charbon, puis on soumet la masse en un vase clos dans lequel on a fait le vide, à un fort courant électrique, on laisse ainsi s'effectuer la pression qui se produit sur la cornue par suite du dégagement de gaz.

Procédé de préparation du vanadium et de ses alliages. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 765001. — 9 mai 1903. — 12 juillet 1904.)

On soumet à l'action électrolytique une anode formée par un mélange de charbon et d'oxyde de vanadium sur un électrolyte constitué par du fluore de calcium fondu additionné du fluorure métallique dont on veut allier le métal au vanadium. Ce métal est ajouté peu à peu au bain et introduit à proximité de la cathode.

Alliage. R.-B. Wheatley, à Barnsburg, Londres. — (Br. américain 766085. — 25 novembre 1902. — 26 juillet 1904.)

A 160 parties de zinc fondu on ajoute 8 parties de sulfite de strontium. D'autre part à environ

640 parties de cuivre et 240 parties de zinc à l'état de fusion on ajoute d'abord 8 parties d'un alliage de cuivre contenant 6 parties de cuivre et 2 de manganèse et 4 parties d'un alliage renfermant 1 partie de fer et 3 parties de tungstène, puis on ajoute 3 parties d'aluminium et 4 parties d'étain et finalement on y mélange le produit du 1er mélange également à l'état de fusion.

Composition pour braser. H.-F. Hiller, à South Dartmouth. Mass. — (Br. américain 767340. — 2 novembre 1903. — 9 août 1904.)
On fond à chaud un mélange d'une partie d'acide borique, de carbonate de chaux et d'acide carminique avec 1 partie de cuivre et de laiton et 1 partie d'acide borique.

Le même. — (Br. américain 767339.)
Le mélange faisant l'objet du brevet ci-dessus est employé pour braser des métaux semblables ou différents, la fonte et le cuivre par exemple.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé de fabrication d'électrodes dures et poreuses. H. Porske et G. Wedekind, à Hambourg. (Br. américain 760561. — 18 novembre 1903. — 24 mai 1904.)
On fait au moyen d'oxydes ou de poudres métalliques et des chlorures des mêmes métaux une pâte que l'on moule et sèche, on plonge ensuite dans une solution alcaline qui s'empare de tout le chlore et après réduction on oxyde de nouveau par chauffage ou par électrolyse.

Anode. H. Blackman, à New-York. — (Br. américain 762227. — 24 avril 1903. — 7 juin 1904.)
On soumet une plaque de fer portée à une haute température à l'action de la vapeur surchauffée de façon à produire sur la surface de la plaque une couche adhérante d'oxyde de fer magnétique destinée à protéger la plaque contre l'action des agents oxydants formés pendant l'électrolyse. La portion de l'anode qui se trouve à hauteur de la surface de l'électrolyte est protégée par une gaine adhérente de verre ou d'émail fondu.

Production électrolytique de l'aluminium. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 783479. — 14 mai 1903. — 28 juin 1904.)
On décompose par un courant électrique un électrolyte formé par un mélange fondu renfermant une molécule de fluorure d'aluminium et trois molécules de sulfure de sodium. Le fluorure de sodium, résidu de l'électrolyse, est traité par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique formé est employé au traitement de la bauxite qui est ainsi transformée au fluorure d'aluminium et de fer, fluosilicate et fluotitanate d'aluminium. La silice, le fer et l'acide titanique sont ultérieurement précipités par addition d'alumine.
Le sulfure de sodium est obtenu par réduction du sulfate formé par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de sodium, tandis que l'acide sulfurique lui-même est obtenu par oxydatiou du soufre libéré à l'anode.

CAOUTCHOUC

Procédé d'extraction du caoutchouc. Continental Rubber C°, à Jersey City, N. Y. — (Br. américain 741256. — 2 juillet 1902. — 13 octobre 1903.)
On traite les plantes par un hydrocarbure qui dissout les gommes et les résines, puis on concentre par évaporation et lorsque la solution renferme encore une grande quantité de solvant, on ajoute par exemple de la soude caustique qui dissout les résines et ne dissout pas le caoutchouc ou les gommes.

Nouvelle composition. Continental Rubber C°, à Jersey City, N.Y. — (Br. américain 741259. — 6 octobre 1902. — 13 août 1903.)
Cette composition est une solution alcaline contenant les gommes et les résines d'une plante du genre *Parthenium.*

Procédé de raffinage du caoutchouc. Continental Rubber C°, à Jersey City, N. Y. — (Br. américain 741260. — 19 mars 1902. — 13 octobre 1903.)
Le caoutchouc brut qui a été traité par les hydrocarbures est intimement mélangé à de l'alcool ; il se forme une solution alcoolique de résines contenant la neptine qui restait dans le caoutchouc, cette solution abandonne par évaporation la résine qui constitue un sous produit.

Manufacture de filaments et pellicules au moyen de viscose. General artificial Silk C°. — (Br. américain 759332. — 15 juin 1903. — 10 mai 1904).
Le soufre et la soude caustique sont éliminés par un vaporisage sous tension en présence d'acide sulfureux.

Bain de tannage au chrome. Claude Rosell, à New-York. — (Br. américain 759831. — 11 août 1896. — 10 mai 1904.)
Ce bain de tannage renferme de l'alun de chrome, un thiosulfite et un sulfite.

Procédé pour huiler et apprêter les fibres textiles et les étoffes. R. J. et R. Carmichael, à Paris. — (Br. américain 761203. — 27 août 1902. — 31 mai 1904.)
Les fibres textiles, étoffes, etc., sont soumises à un bain renfermant de la caséine dont l'acidité minérale a été neutralisée par du carbonate de sodium, du savon, des matières grasses et les matières généralement employées pour charger les étoffes.

CELLULOSE

Procédé de traitement du bois. Max Lichtenberger, à New-York. — (Br. américain 754782. — 25 juin 1903. — 15 mars 1904.)

La sciure de bois est soumise à l'action d'un agent de blanchiment et traitée par un bain de teinture constitué par exemple par une solution de matière colorante dérivée du goudron.

Procédé de traitement du bois. W. Powell, à Liverpool. — (Br. américain 755240. — 9 décembre 1902. — 22 mars 1904.)

On fait bouillir le bois dans une solution de saccharine. Après saturation on sèche dans un courant d'air chaud à une température suffisante pour caraméliser le sucre absorbé.

Teinture du bois. J. Brenner, à Gainfarn. — (Br. américain 755993. — 19 septembre 1903. — 29 mars 1904.)

Le bois est traité par la vapeur puis par l'acide sulfurique à 10 ou 20° Bé afin de parcheminer les fibres, puis on neutralise l'acidité. On augmente ainsi l'affinité de la fibre pour les colorants.

Procédé de préservation des bois. P. Litune, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 756173. — 7 juin 1902. — 29 mars 1903.)

Les bois sont imprégnés aussi parfaitement que possible de chlorure de zinc, puis traités par le silicate de soude.

Utilisation des lessives sulfitées. Auton Nettl, à Prague. — (Br. américain 757337. — 17 juin 1903. — 12 avril 1904.)

On sépare d'abord l'acide sulfureux présent ainsi que les sulfites, puis on fait bouillir la lessive avec un acide et un chlorate de façon à transformer l'acide tannique en acide gallique et en sucre; on continue à faire bouillir en présence d'oxydants de façon à transformer l'acide gallique en acide tannoxylique et tannomélanique, on neutralise alors et ajoute une solution de colle, on concentre, sèche et pulvérise. La substance ainsi obtenue est employée comme adhésif.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé de préparation d'un extrait de lait ressemblant à l'extrait de viande. Xavier Binder, à Paris. — (Br. américain 747678. — 15 juillet. — 22 décembre 1903.)

On chauffe le lait additionné d'acide sulfurique de façon à peptoniser les matières albuminoïdes. L'acide sulfurique est ensuite précipité par le carbonate de chaux. On ajoute du peroxyde d'hydrogène pour prévenir toute fermentation et on sépare le sucre de lait par cristallisation. Les matières peptonisées et les sels restants sont portés à l'ébullition et additionnés d'une petite quantité de phosphate monopotassique.

Procédé de préparation d'un aliment à base de caséïne. Casein C° of America. — (Br. américain 750832. — 8 juillet 1902. — 2 février 1904.)

On obtient un élément facilement digestible en dissolvant de la caséïne dans un solvant approprié puis en faisant agir avec cette solution un agent digestif dont on arrête l'action avant quelle soit totale. La solution est ensuite versée en couche mince sur la surface d'un cylindre chauffé à une température d'au moins 100° C. On obtient ainsi un produit sec qui se divise facilement.

Procédé de fermentation du miel. A. V. Kouba, à Milligan, Neb. — (Br. américain 754461. — 6 avril 1903. — 13 mars 1904.)

Après avoir purifié le miel par addition de chaux à sa solution bouillante et filtration sur du charbon, on l'amène à 21° saccharimétriques, ajoute de la levûre de vin, du phosphite et du tartrate d'ammoniaque, du bitartrate de potassium, de l'acide tartrique et du sulfite de magnésium.

Organismes fixant l'azote atmosphérique. J. T. Moore, à Washington, Dc. — (Br. américain 755519. — 4 mai 1903. — 22 mars 1904.)

Afin de distribuer convenablement ces organismes, on humecte une substance absorbante avec un liquide chargé d'organismes en suspension, puis on sèche.

Composition à base de caséïne. Casein C° of America. — (Br. américain 758064. — 26 février 1903. — 26 avril 1904.)

On mélange une solution d'amidon modifié (*sic*) avec de la caséïne granulée et on agite rapidement. On peut aussi ajouter une solution alcaline à la solution d'amidon de façon à alcaliniser la caséïne.

Obtention de sucre de lait. W. A. Hall, à Bellones, Falls St. — (Br. américain 758065. — 28 février 1903. — 26 avril 1904.)

On sépare la crême du lait, puis on précipite la caséïne par un acide dilué. Le petit lait est chauffé de façon à coaguler la plus grande partie de l'albumine, on le fait ensuite passer sur une plaque métallique chauffée au-dessus de 100°, il se forme une pellicule constituée par de l'albumine coagulée et du sucre de lait. Ce dernier est extrait par l'eau.

Traitement de la caséïne. L. A. Dreyfus, à New-Brighton, N. Y. — (Br. américain 759808. — 24 septembre 1903. — 10 mai 1904.)

On augmente l'insolubilité de la caséïne en l'acidulant au moyen d'acide sulfurique et la séchant, à l'état sec, pendant vingt-quatre heures environ.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par M. Wahl

BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation de nitroamidodiphénylamine, par le Dr Henri Schott, à Stuttgart. — (D. R. P. 145061. — 5 janvier 1902.)

Le procédé consiste à traiter la p-dinitrodiphénylnitrosamine soit directement, soit après l'avoir transformée en p-dinitrodiphénylamine, par le sulfure de sodium avec ou sans addition de soufre, de soude alcoolique.

Préparation d'acides sulfoniques des acides anthraniliques phénylés ou naphtylés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R P. 146102. — 19 décembre 1902.)

Ces acides comme par exemple l'acide phénylanthranil-p-sulfonique

$$SO^3H - C_6H_4 - AzH - C_6H_4 - COOH$$

s'obtiennent en faisant réagir molécules égales d'o-chlorobenzoate de sodium et du sel de sodium d'un acide sulfoné d'une amine. Le mélange est chauffé en milieu aqueux en présence de cuivre ou d'un sel de cuivre.

Préparation d'acides benzylsulfoniques chlorés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 146946.— 15 novembre 1902.)

Quand on traite les acides benzylsulfoniques par le chlore en milieu aqueux, ils fournissent des dérivés chlorés dans le noyau. Le groupement sulfonique et la chaine toute entière CH^2SO^3H sont respectés et on obtient des composés pouvant servir à la préparation des colorants.

Préparation d'éthers de l'acide triméthylcyclohexenone carbonique, par les Farbwerke de Hœchst. — (D. R. P. 148080. — 26 septembre 1902.)

On a trouvé que l'éther acétylacétique sodé, se condense avec l'éther isopropylidène acétylacétique pour donner une chaine fermée.

$$C^2H^5O.CO - \underset{\substack{|\\ CO \\ | \\ CH^3}}{C} = C\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + Na.\underset{\substack{|\\ CO - CH^3}}{CH} - CO(OC^2H^5) = \begin{matrix} & CH^3 \diagdown \diagup CH^3 & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CH.COOC^2H^5 \\ | & & | \\ CO \diagdown & & \diagup C - CH^3 \\ & CH & \end{matrix} + CO\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$

Ces éthers seront employés à la préparation des parfums.

Préparation de la-1.8-chloronaphtylamine et de ses acides sulfoniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 147852. — 25 mars 1903.)

Le procédé consiste à traiter les azimides de la-1.8-naphtylènediamine et ses acides sulfoniques par l'acide chlorhydrique en présence de cuivre ou de sels de cuivre.

Préparation d'hydrocarbures amidés et nitrés, par le Dr Lilienfeld à Berlin. — (D. R. P. 147943. — 25 octobre 1902.)

On soumet à l'électrolyse les sels de cuivre des acides carboxylés, nitrés ou amidés. Par exemple dans le cas de la préparation de l'éthylènediamine au moyen du glycocollate de cuivre la réaction est vraisemblablement.

$$\begin{matrix} AzH^2 - CH^2 - COO \diagdown \\ AzH^2 - CH^2 - COO \diagup \end{matrix} Cu = Cu + 2\,CO^2 + \begin{matrix} AzH^2 - CH^2 \\ | \\ AzH^2 - CH^2 \end{matrix}$$

Préparation d'un acide métaamido-o-oxybenzylsufonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 150313. — 19 août 1902.)

Pour préparer l'acide

$$CH^2.SO^3H \text{ (1)}, \; OH \text{ (2)}, \; AzH^2 \text{ (5)} \; C_6H_3$$

ou ses sels, on réduit les dérivés nitrés correspondants.

Ce produit doit servir en photographie ou en thérapeutique.

Préparation d'acides-o-amido-métanitrobenzylsulfoniques et de ses dérivés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 150366. — 4 septembre 1902.)

L'acide o-amidométanitrobenzylsulfonique :

$$CH^2-SO^3H \text{ (1)}, \; AzH^2 \text{ (2)}, \; AzO^2 \text{ (5)} \; C_6H_3$$

et ses dérivés obtenus par le remplacement d'un atome d'H par les groupes alkylés, acylés s'obtiennent en chauffant l'acide-o-chloro-métanitrobenzylsulfonique avec l'ammoniaque ou les amines. Les nouveaux composés doivent servir à la préparation de colorants azoïques.

DI ET TRIPHÉNYLMETHANE

Préparation de colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par le Dr David Marou, à Charlottembourg. — (D. R. P. 144536. — 2 décembre 1902.)

Le procédé consiste à faire réagir les akyl ou arylacétonitrile-α-naphtylamine de la formule :

$$C_{10}H_7-AzH-CH(R)-CAz$$

dans laquelle R représente un radical aliphatique ou aromatique sur la cétone de Miehler en présence d'oxychlorure de phosphore.

Préparation de colorants de la série du triphénylméthane au moyen de diméthyl et de diéthyl-p-toluidine, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 149322. — 22 juillet 1902.)

On obtient des colorants vert-bleu à bleu-vert de la série du triphénylméthane en condensant le tétramethyl ou le tétraéthyldiamidobenzhydrol avec la diméthyl ou diéthylparatoluidine en solution sulfurique concentrée et oxydant la leucobase.

Préparation de colorants basiques rouges du triphénylméthane, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 150440. — 7 octobre 1902.)

Le procédé consiste à condenser la benzaldéhyde ou ses produits de substitution avec un monoalkyl-o-amido-p.-crésol et à oxyder la base après avoir provoqué la fermeture du noyau pyronique. (Voir brevet anglais, 13192 de 1903.)

ACRIDINES

Préparation de colorants acridiniques analogues aux phosphines, par les Farbwerke Mühlheim. — (D. R. P. 144092. — 11 mai 1902; addition à 79703. — 23 mai 1894.)

Dans le brevet principal 79703, on a décrit un procédé permettant de transformer les colorants peu solubles connus sous le nom de jaune d'acridine, benzoflavine etc. en produits facilement solubles. Ce procédé consiste à traiter ces colorants par les agents d'alkylation; les nouvelles matières colorantes possèdent une nuance plus rougeâtre.

On arrive au même résultat en traitant par exemple 1 molécule de jaune d'acridine ou de benzoflavine en suspension aqueuse en présence d'acide chlorhydrique, par plusieurs molécules d'acétaldéhyde.

Procédé de préparation de colorants orangés de la série des acridines, par la Badische Anilin und Soda Farrik. — (D. R. P. 151206. — 26 juillet 1903.)

Les acridines diamidées comme par exemple le jaune d'acridine, la benzoflavine comme aussi les chlorhydrates de leurs leucodérivés sont transformés en colorants entièrement différents de nuance plus vive lorsqu'on les chauffe avec la glycérine.

On chauffe le mélange de 1 partie de colorant avec 1 à 2 fois, son poids de glycérine vers 150-180°.

Préparation de colorants jaune-orangés de la série des acridines, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 151207. — 5 août 1903; additionné à 151206 précédent.)

On peut remplacer dans le brevet principal la benzoflavine et le jaune d'acridine par la mélaamido-benzoflavine, ou le leucodérivé de celle-ci.

AZOÏQUES

a) Monoazoïques

Préparation d'un colorant monoazoïque pour laine au moyen d'acide nitro-o-amidophénolsulfonique, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS, à Hœscht. — (D. R. P. 143892. — 10 février 1900.)

On combine le dérivé diazoïque du 6-nitro-2-amidophénol-4-sulfo avec le β-naphtol.

$$AzO^2 - C_6H_2(OH)(SO^3H) - Az = Az - \beta\text{-naphtol}$$

Le colorant ainsi préparé est violet, les teintures sur laines deviennent noires par chromage ultérieur.

Préparation d'un colorant monoazoïque teignant la laine en bleu par addition de sels de cuivre, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (D. R. P. 144618. — 26 avril 1901.)

L'acide sulfonique qui s'obtient en sulfonant le 4-chloro-2-amido phénol est diazoté et combiné à l'acide amidonaphtoldisulfonique 1,8,3,6. Le colorant ainsi obtenu teint la laine en bleu en présence de sels de cuivre.

Préparation de colorants noirs monoazoïques au moyen de colorants de l'acide naphtolsulfoamidosulfonique, par la FABRIQUE D'ANILINE ET D'EXTRAITS ci-devant GEIGY, à Bâle. — (D. R. P. 145907. — 15 juin 1902.)

Les colorants du brevet 139287 sont chauffés en solution alcaline aqueuse ce qui les transforme en monoazoïques noirs.

Préparation d'un monoazoïque bleu pur au moyen des éthers dialkylés de la p-diamidohydroquinone, par les FARBWERKE, de Hœchst.

On obtient un monoazoïque de nuance bleu-vert en diazotant l'éther dialkylé de la p-diamidohydroquinone et le combinant à l'acide chromotropique

$$AzH^2 - C_6H_2(OR)_2 - Az = Az - C_{10}H_3(OH)_2(SO^3H)_2$$

son pouvoir égalisant est très bon, sa solidité aux alcalis est du même ordre que celle du violet-victoria.

Préparation d'un monaozoïque dérivé de l'acidyl-p-amidophénol, par DAHL et Cie. — (D. R. P. 146265. — 19 décembre 1902.)

L'acétyl ou le formyl p-amidophénol est combiné avec les dérivés diazoïques de l'acide 1,4 naphtylamine sulfonique, de l'1. 4 amidoaceto naphtalide 6 ou 7 sulfonique, ou de l'acide 2, 8 naphtylamine sulfonique, en milieu alcalin.

Les teintures sont chromées ultérieurement.

Préparations de colorants monoazoïques substantifs au moyen des acides amidoalphyloxynaphtyltriazolsulfoniques, par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (D. R. P. 146375. — 23 octobre 1902.)

Les acides amidoalphyloxynaphtyltriazolsulfoniques de la formule générale

$$C^{10}H^{(5-x)} \begin{cases} OH \\ = Az^3 - R - AzH^2 \\ (SO^3H)^x \end{cases}$$

(dans laquelle R représente un radical alphylé), se condensent en solution alcaline avec les composés diazoïques les plus variés pour donner des colorants substantifs.

Ceux-ci renferment encore dans leur molécule un groupe AzH^2, peuvent par conséquent être diazotés sur fibre puis combinés avec les amines et les phénols.

On obtient les matières premières c'est-à-dire les triazols en combinant les dérivés nitrodiazoïques de la série benzénique avec des acides naphtylaminesulfoniques qui se combinent en ortho par rapport au groupement amidé et qui renferment un groupe sulfoné hydrolysable. Ces colorants orthoamidoazoïques sont oxydés par les hypochlorites par exemple, et les acides nitroalphylnaphtyltriazosulfoniques sont réduits puis fondus avec les alcalis.

A la place de dérivés nitrodiazoïques on peut également employer les dérivés acétamidodiazoïques ; il n'est alors pas nécessaire de réduire avant de traiter par les alcalis.

Préparation d'un colorant monoazoïque violet au moyen de 3-chloro-4-nitraniline et d'acide chromotropique, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 146654). — 4 octobre 1902.)

On obtient ce colorant en désacétylant le produit obtenu en combinant la 2-chloro-4-amido acidylaniline avec l'acide chromotropique ou encore en réduisant en milieu alcalin le produit résultant de la combinaison de la 3-chloro-4-nitraniline avec l'acide chromotropique.

Le dérivé acétylé nécessaire fond à 133° : il peut s'obtenir par réduction de la 2 chloro-4-nitroacétanilide de Beilstein et Kurbatow.

Az(H)(COCH³) — Cl — AzH²

Préparation de monoazoïques pouvant être chromés, dérivés des acidyl-p-amidophénols, par Dahl et Cie. — (D. R. P. 147530. — 20 janvier 1903, addition à 146265. — 19 décembre 1902, voir plus haut.)

Dans le brevet principal on remplace les acidyl-p amidophénols par des produits de substitution dans lesquels une position ortho par rapport à l'hydroxyle est libre, comme par exemple l'acétyl-4-amidophénol-2-sulfonique, l'acétyl-4-amido-2-chlorophénol et l'acétyl-5-amido-2-crésol. On obtient ces différents composés de la manière suivante : L'acide acétylamidophénol sulfonique s'obtient en faisant agir l'anhydride acétique sur l'acide amidophénolsulfo :

OH — SO³H — AzH²

mis en suspension dans l'eau en présence d'acétate de Na. Il forme des aiguilles blanches, solubles dans l'eau.

On obtient l'acétylamido-o-chlorophénol en faisant bouillir le 4-amido-2-chlorophénol avec l'acide acétique glacial : peu soluble dans l'eau cristallisable dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 144°. L'acétyl-5-amido-2-crésol fond à 179°.

Préparation d'azoïques contenant un reste pseudoazimidobenzénique, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 148011. — 2 novembre 1902.)

On arrive à ces produits, lorsqu'on soumet à la réduction alcaline à froid les colorants disazoïques dérivés de l'acide 1, 8-amidonaphtoldisulfonique qui renferment dans le noyau amidé le reste de l-o-nitraline.

Ces produits possèdent les constitutions

Az / Az(=O) >Az — (AzH² OH) — Az = Az — X ; — SO³H ; SO³H

ou

Az / Az >Az — (AzH² OH) — Az = Az — X ; — SO³H ; SO³H

Préparation de monoazoïques teignant la laine en bleu en présence de sels de cuivre, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 148198. — 5 juin 1901.)

On combine les acides 1. 8 amidonaphtol 3, 6 ou 2, 4 disulfoniques avec les dérivés diazoïques de l'acide chloramidophénolsulfonique qui s'obtient en traitant le 4-chloro 2-nitrophénol par le bisulfite. Cet acide est différent de son isomère obtenu par sulfonation du p chloro o-amidophénol.

Ces colorants monoazoïques teignent la laine en présence de sels de cuivre en nuances bleues très pures.

Préparation de colorants monoazoïques substantifs dérivés de l'acétyl-p-amidophényl-oxynaphtylurée sulfonique, par la Société pour l'industrie Chimique, à Bâle. — (D. R. P. 148505. — 11 mars 1902.)

La matière première s'obtient en traitant 2 molécules d'acide 2, 5, 7-amidonaphtolsulfonique et 1 molécule de p-amidoacétanilide par le phosgène. La constitution est exprimée par

SO³H — (C¹⁰H⁵, OH) — AzH — CO — AzH — C⁶H⁴ — AzH(COCH³)

Combiné à un dérivé diazoïque il fournit des colorants monoazoïques substantifs qui se distinguent par leur grande solidité aux acides et à la lumière. Leur nuance varie avec la nature du diazoïque de jaune orangé au rouge bleuâtre.

Préparation de colorants azoïques acides jaunes à jaune orange, par les Farbwerke de Hœchst. — (D. R. P. 150469. — 7 février 1903.)

Le procédé consiste à traiter l'acide benzolazophénylanthranilique (ou benzolazodiphénylamine o-carbonique) par l'acide sulfurique fumant pour le transformer en acide sulfonique.

Préparation de colorants monoazoïques pouvant être chromés, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 150914. — 11 novembre 1902.)

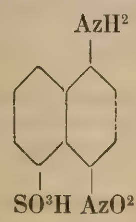
On combine les acides diazonaphtalinesulfoniques avec le m-amidophénol ou ses homologues. Ces colorants fournissent après chromage des teintures brunes très solubles.

Préparation des colorants pouvant être développés et renfermant les radicaux amido oxylés ou acidylés, par la Société pour l'industrie Chimique, à Bâle. — (D. R. P. 151017. — 25 mai 1902.)

On combine les diazoïques aux amidoarylacidylamidonaphtols.

Préparation d'un colorant monoazoïque devenant bleu par chromage, par la Badische anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 151042. — 9 juin 1903.)

On combine l'acide 1, 4 naphtolsulfonique avec le dérivé diazoïque de l'acide 4-nitro-1-naphtylamine-5-sulfonique.



b) Orthooxyazoïques

Préparation de colorants orthoazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144640. — 14 août 1901. — Addition à 138268. — 18 Mai 1902.

Modification du traitement des colorants décrits dans le brevet (128268 et 139327.)

Préparation de colorants orthooxyazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 145906. — 30 janvier 1902.)

On diazote l'acide 1-chloro 2-naphtylamine-5-sulfonique ou l'acide 2-naphtylamine 1, 5-disulfonique et on les traite par des agents capables de fixer les acides minéraux. Finalement on les combine au β-naphtol. Ces colorants sont pour laines et peuvent être chromés.

Préparation de colorants orthooxyazoïques, par les mêmes. — (D. R. P. 148881. — 8 mars 1902. — Addition à 145906 précédent.)

On peut dans le brevet principal remplacer le β-naphtol par la résorcine la 2, 7 dioxynaphtaline ou l'acide 1, 8, 4 amidonaphtolsulfonique.

Préparation de colorants o-oxy azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148882. — 8 mars 1902 ; addition à 145906.)

On remplace dans le brevet principal l'acide 1-chloro-2-naphtylamine-5-sulfonique par l'acide 1-chloro-2-naphtylamine 6 ou 7-sulfo.

Préparation d'un colorant monoazoïque pouvant être chromé, par Cassella et Cie. — (D. R. P. 149106. — 18 janvier 1903.)

L'acide acétyl de l'amidophénolsulfonique :

AzH. COCH³
SO³H — — AzH²
OH

qui s'obtient en sulfonant, nitrant et réduisant l'acétyl-p-amidophénol donne un diazoïque jaune facilement soluble qui se combine au β-naphtol. Le colorant ainsi obtenu teint la laine en Bordeaux sale qui traité par le bichromate se transforme en un bleu-noir intense solide à la lumière et au foulon.

c) Disazoïques.

Préparation d'un colorant disazoïque pour mordants, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 143897. — 8 mars 1901.)

On combine d'une part la tétrazobenzidine avec l'acide salicylique et d'autre part avec l'acide 1, 3-naphtolsulfonique ou ses dérivés substitués en β ou encore les dérivés acidylamidés de ces acides, excepté l'acétyl 2, 5, 7-amidonaphtolsulfonique. Ces colorants sont pour laine.

Préparation d'un colorant disazoïque secondaire pouvant être chromé, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144475. — 31 juillet 1901.)

On combine le dérivé diazoïque de l'acide p-chloro-amidosalicylique avec les acides 1,6 ou 1,7-naphtylaminesulfoniques, ou un mélange des deux, puis après diazotation ultérieure on combine avec le β-naphtol.

Préparation de colorants rouges disazoïques, pour laine par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144759. — 23 novembre 1901.)

On combine le tétrazodiphényle ou ditolyle d'une part avec le p-crésol et de l'autre avec le 2, 6, 8-naphtol disulfonique.

Préparation de colorants secondaires disazoïques dérivés du 6-chloro-2-nitro-4-amidophénol, par Sandoz, à Bâle. — (D. R. P. 147060. — 11 février 1903).

On combine le dérivé diazoïque du 6-chloro-2-nitro-4-amido phénol avec les acides naphtylaminosulfo 1,6 ou 1,7 et après une nouvelle diazotation à l'acide naphtolsulfonique 1,4 ou 1,5.

On obtient ainsi des colorants noirs pouvant être chrômés.

Préparation d'un colorant disazoïque pour laine dérivé de l'o-o-diamido p-phénolsulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 147880. — 17 octobre 1900.)

On prépare un colorant soluble dans l'eau teignant la laine en noir après chromage en faisant réagir 1-molécule d'o-o-tétrazophénol-p-sulfonique sur 2-molécules de β-naphtol. On obtient la matière première en réduisant l'o-o-dinitro-p-p-phénolsulfonique.

Préparation d'un colorant disazoïque pour laine, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 148213. — 21 novembre 1900 ; addition à 147880 précédent.

Dans le brevet principal on remplace l'acide o-o-diamidophénolsulfonique par le dérivé monoazoïque

$$C^6H^2 \begin{cases} Az = Az - C^{10}H^6OH(\beta) & (2) \\ OH & (1) \\ AzH^2 & (6) \\ SO^3H & (4) \end{cases}$$

qu'on diazote et qu'on combine à 1-molécule de β-naphtol.

On obtient le colorant monoazoïque en traitant le diazo o-nitro-amidophénol-p-sulfonique par le β-naphtol et réduisant ensuite.

Préparation de colorants disazoïques pour laine, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 148212. — 15 novembre 1900.)

On tétrazote l'acide o-o-diamidophénolsulfonique et on le combine à deux composants différents. On les obtient encore en préparant les colorants o-nitro o-oxyazoïques, réduisant le groupe nitré et diazotant.

Leur formule générale est :

$$R - Az = Az - C^6H^2(OH)(SO^3H) - Az = Az - R'$$

Ils teignent la laine en brun rouge] devenant noir par un chromage.

Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 148542. — 11 janvier 1903.)

Ces colorants se préparent en combinant l'acide triamidobenzol azobenzène sulfonique avec l'acide p-amidophénolsulfo, tétrazotant le disazoïque ainsi formé et le combinant à 2 molécules de m-toluylène diamine.

Préparation de colorants disazoïques dérivés de l'acide K et de l'acide nitro-amidosalicylique, par Kalle. — (D. R. P. 150124. — 13 novembre 1902 ; addition à 110711. — 22 novembre 1898.)

Dans le brevet principal on remplace l'acide picramique par l'acide nitroamidosalicylique.

Préparation de colorants disazoïques pouvant être chromés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 150373. — 17 mars 1901.)

On a vu qu'en tétrazotant l'acide m-diamidophénol-p-sulfonique et le combinant à des composés variables on obtient des colorants brun-rouges à violet devenant noirs par chromage ultérieur et présentant une solidité remarquable.

On arrive à ces mêmes matières colorantes en partant de l'acide diamidochlorobenzènesulfonique :

$$C^6H^2(Cl)(AzH^2)^2(SO^3H)$$

Celui-ci obtient en réduisant l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique traité par le nitrite de soude il donne une combinaison tétrazoïque soluble. Celle-ci, se combine aux naphtols, phénols, en présence d'alcalis en donnant les colorants identiques à ceux obtenus au moyen de l'acide diamidophénolsulfonique. Le chlore a donc été remplacé par le groupe OH.

Préparation de colorants noirs trisazoïques directs, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 151204. — 4 octobre 1902.)

On combine 1 molécule d'une tétrazodiamine et 1 molécule d'acide amidonaphtolsulfonique 2, 8, 6 avec 2 molécules de monoacétyltriamidobenzène.

d) Colorants pour laques.

Préparation d'un colorant rouge pour laques, dérivé de l'acide o-chloro-m-toluidine p-sulfonique, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 145908. — 26 septembre 1902.)

L'acide chlorométatoluidinesulfonique :

CH^3 / Cl — / — AzH^2 / SO^3H

s'obtient en réduisant l'acide o-chloro-métanitrotoluène p-sulfonique qui se prépare lui-même par nitration de l'o-chlorotoluène p-sulfo. Les colorants azoïques obtenus en diazotant la base et la combinant au β-naphtol conviennent parfaitement à la préparation de laques rouges.

Préparation d'une laque rouge orangé au moyen de la 4-chloro-3-nitroaniline-6-sulfo. azo-β-naphtol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 145911. — 24 septembre 1901.)

Dans le brevet 132968, on a décrit la préparation de ce colorant azoïque. Le sel de sodium de ce colorant est lui-même tellement insoluble dans l'eau qu'on ne peut pas employer la méthode ordinaire pour le transformer en laque.

On a trouvé qu'on peut préparer les laques en mettant le sel ammoniacal ou l'acide libre en suspension dans l'eau chaude en présence d'oxydes métalliques ou de carbonates. On ajoute en même temps un support ou bien les produits destinés à le former. Les laques ainsi obtenues sont très solides à la lumière et aux acides.

Préparation d'une laque jaune orangé au moyen du colorant azoïque 4-chloro-5-aniline 5 ou 6-sulfonique azo β-naphtol, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 145912. — 10 novembre 1901 ; addition à 145911. — 24 septembre 1901.)

On remplace dans le brevet précédent, la 4-chloro-3-nitroaniline-6-sulfonique par la 4-chloroaniline 5 ou 6-sulfo.

Préparation de laques rouges, par l'Aktiengesellschaft. — (D. R. P. 145913. — 12 septembre 1902.)

On prépare ces laques au moyen des colorants obtenus en diazotant l'aniline, la m-xylidine et combinant à l'acide β_1, β_2-oxy naphtoïque. Les sels alcalins sont décomposés par les oxydes ou les sels métalliques.

Préparation d'une laque bleu-rouge, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 145914. — 17 octobre 1902 ; addition à 145913 précédent.)

On remplace dans le brevet précédent les amines simples par la p-nitraniline-o-sulfonique.

Préparation d'une laque rouge, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 145915. — 1er janvier 1903 ; addition à 145913.)

On peut obtenir des laques en combinant l'acide β_1, β_2-oxy naphtoïque aux dérivés diazoïques d'une amine sulfonée telle que l'acide p-toluidinesulfonique, la métachloranilinesulfo ou l'éther phénylique de l'amidophénolsulfonique dont la constitution est :

OC^6H^5 / — AzH^2 / SO^3H

Préparation de laque rouge, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 146655. — 4 janvier 1903.)

On diazote la p-phénétidine sulfonique, l'anisidine o-sulfonique et on combine au β-naphtol. Les sels alcalins sont mis en suspension dans l'eau et traités par les sels ou les oxydes métalliques.

Préparation de laques bleues à bleu-noires, par K. Œhler. — (D. R. P. 148506. — 28 mai 1903.)

Les colorants dérivés de l'acide 2, 5, 7-diazo naphtolsulfonique sont employés à préparer les laques noires ou bleues.

Préparation d'un colorant jaune pour laques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 150125 — 25 mars 1903.)

On combine le dérivé diazoïque de l'o-amido-p-sulfobenzoïque avec la phénylméthylpyazolone. Le colorant ainsi obtenu est employé à faire des laques jaunes brillantes.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

ANTHRACÈNE

Préparation de 1,5 ou 1,8-nitroamidoanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 147851. — 21 novembre 1902.)

On traite les dinitroanthraquinones 1,5 ou 1,8 par les amines aromatiques mono ou dialkylées. Cette réaction est différente de celle dans laquelle un groupe nitré est remplacé par un reste d'amine. Dans le présent brevet les amines secondaires ou tertiaires exercent une action réductrice qui se traduit par la transformation d'un groupe nitré en amidé.

On chauffe les dinitroanthraquinones avec les alkylanilines jusqu'à ce que la dinitroanthraquinone ait disparu, un chauffage plus prolongé donnerait de la diamido.

Préparation de colorants bleus halogénés de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 147872. — 25 octobre 1902.)

Dans le brevet 129845, se trouve décrit un colorant jaune qui s'obtient par oxydation du colorant bleu (Bleu d'Indanthrène). Il est caractérisé parce qu'il se dissout en jaune dans l'acide acétique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique.

Traité par les acides halogénés, il se transforme en colorant bleu teignant le coton en cuve et se distinguant du Bleu d'Indanthrène en ce qu'il est solide au chlore.

Préparation de colorants anthracéniques solubles dans l'eau, par la Badische anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148306. — 21 février 1902 ; addition à 137566. — 22 décembre 1900.)

On condense les oxyanthraquinones avec les acides sulfoniques des amines aromatiques. Dans le brevet principal on employait les nitro-anthraquinones.

Préparation de colorants azotés de la série de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 148767. — 15 mars 1903 ; addition à 125578. — 27 juillet 1900.)

On condense les acidyl-amido-nitroanthraquinones avec les arylamines et on sulfone les produits ainsi obtenus.

Préparation de leuco-oxy-anthraquinones, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 148792. — 1er février 1903.)

On traite les p-nitro-oxy-anthraquinones, les p-amido-oxy-anthraquinones, les p-nitro-amido-anthraquinones, ou les polyanthraquinones correspondantes par les moyens réducteurs puissants jusqu'à ce que le produit de la réaction soit exempt d'azote.

Préparation de colorants anthracéniques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149780. — 19 mars 1903.)

On traite les amidooxyanthraquinones 1,5 ou 1,8 par le brome ou les corps susceptibles d'en dégager, puis on condense avec les amines aromatiques les dérivés bromés ainsi obtenus. Les amines qui conviennent le mieux sont l'aniline et la p-toluidine ; on sulfone ensuite le produit. On obtient aussi des colorants bleus à verts.

Préparation de poly-oxy-anthraquinone-quinoléines, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149781. — 6 juin 1903.)

Le procédé consiste à sulfoner les oxy-anthraquinone-quinoléines obtenues au moyen des acides 1,5 ou 1,8 amido-anthraquinone sulfoniques puis à chauffer l'acide sulfonique avec les alcalis ou les terres alcalines.

Préparation d'acide anthraquinone sulfonique, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 149801. — 28 décembre 1902.)

En sulfonant l'anthraquinone on a obtenu jusqu'ici l'acide anthraquinone β-sulfonique. On obtient une réaction toute différente lorsqu'on sulfone en présence d'un sel de mercure. Le groupe sulfonique se met alors en α.

(Voir aussi à ce sujet les publications de Ilinsky. *Berichte*, 36, p. 4194 ; Schmidt, *Berichte*, 37, p. 66 ; Liebermann et Pleus. *Berichte*, 37, p. 646.)

Préparation de colorants anthracéniques, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 151018. — 11 mars 1902 ; addition à 128753. — 7 décembre 1900).

Dans le brevet principal on condense les amidoanthraquinones halogénées avec les amines aromatiques sulfonées. Ici on emploie les oxyanthraquinones halogénées.

COLORANTS SULFURÉS

Préparation de colorants sulfurés, par la Société chimique de Grünau, Landshoff et Meyer. — (D. R. P. 144104. — 5 novembre 1901.)

Procédé consistant à traiter les phénols, nitrophénols, amidophénols ou leurs acides sulfoniques, les nitro ou amidodiphénylamines ou même des diamines par les hyposulfites et les alcalis à des températures de 100 à 300°.

Préparation de colorants sulfurés noirs à noir-bleus, par le D[r] Richard Lauch, à Uerdingen. (D. R. P. 144119. — 25 décembre 1900.)

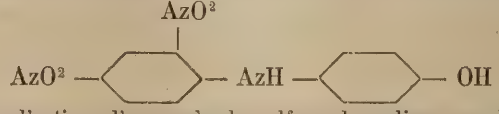
On chauffe à 140-180° en présence d'eau qu'on renouvelle constamment de la p-amido-o-p-dinitrodiphénylamine, du soufre et des sulfures alcalins. On peut aussi remplacer l'eau par la glycérine.

Préparation d'un colorant sulfuré, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 144157. — 4 novembre 1900.)

On obtient un colorant violet en fondant avec du soufre et des sulfures alcalins le produit de condensation de la nitrosodiméhylaniline avec la quantité moléculaire de p-nitro-o-amido-p-oxy-diphénylamine.

Préparation de colorants sulfurés noirs ou verts-noirs, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 144464. — 3 avril 1900).

On fond ensemble l'acide dinitrophénylamidosalicylique ou la dinitrooxydiphénylamine



avec le composé résultant de l'action d'un excès de sulfure de sodium sur l'o-p-dinitrochlorobenzène à chaud.

Préparation d'un colorant jaune pour coton, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144762. — 20 février 1902.)

On traite la toluylènedithio-urée par le soufre, puis le produit de condensation est traité à son tour par les sulfures alcalins.

Préparation d'un colorant sulfuré noir, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144765. — 2 juillet 1901.)

Le produit de condensation du nitrosophénol et du dinitrochlorobenzène 1, 2, 4 est traité par le soufre et les sulfures alcalins. On obtient un noir direct.

Préparation de colorants jaunes substantifs, par la Fabrique ci-devant Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 145762. — 16 octobre 1902.)

Le procédé consiste à faire réagir le soufre à haute température sur la monoformyl ou diformylmétatoluylènediamine.

Préparation de colorants jaunes substantifs, par la Fabrique ci-devant, Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 145763. — 1[er] novembre 1902 ; addition à 145762 précédent.)

Au lieu d'employer les mono ou diformylmétatoluylènediamines seules, on emploie un mélange de celles-ci et de benzidine.

Préparation d'un colorant brun sulfuré, par le D[r] Henri Byk, à Berlin. — (D. R. P. 145909. — 16 octobre 1902.)

On chauffe avec le soufre et les alcalis ou les sulfures alcalins à 200-250°, un mélange de résorcine et d'acide monochloracétique.

Préparation de colorants vert-olive sulfurés, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 146064. — 15 octobre 1902.)

Fusion de diformylmétaphénylènediamine avec le soufre et les sulfures en présence ou non de sels métalliques.

Préparation de colorants sulfurés, par Henri Löster, à Vienne. — (D. R. P. 146915. — 2 février 1902.)

On chauffe avec le soufre et les sulfures alcalins à haute température les produits d'oxydation d'un mélange des sels de méta ou p-nitraniline avec les amines plus ou moins substituées (aniline, naphtylamine, amidophénols, diamines amidodiphénylamines, etc.)

Préparation d'un colorant sulfuré jaune, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 146916. — 16 octobre 1902.)

On chauffe la nitro-diacétyl p-phénylènediamine de la constitution suivante :

AzO²

CH³ — CO — AzH — ⬡ — AzH — CO — CH³

avec du soufre à haute température.

Préparation de colorants sulfurés substantifs, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 146914. — 20 novembre 1901 ; addition à 139429. — 9 novembre 1901.)

Dans le brevet principal 139429. (*Moniteur*, 1904, brevets, p. 66), on a décrit des colorants substantifs obtenus en faisant agir le soufre et les sulfures sur les thiourées des métaphénylène et toluylènediamines. On remplace ici les thiourées par les urées.

Préparation de colorants jaunes directs, par la Fabrique ci-devant, Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 146917. — 1er novembre 1902 ; addition à 145762. — 16 octobre 1902.)

On fond avec du soufre et les sulfures un mélange moléculaire de mono ou de diformylmétatoluylènediamine et de métatoluylène diamine.

Préparation de colorants jaunes sulfurés, par l'Akiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 147403. — 9 avril 1903.)

On fond avec le soufre à haute température la nitrodiacétyl-p-phénylènediamine ou métatoluylènediamine en présence d'amines aromatiques.

Préparation de colorants sulfurés bleu foncés à noirs, par le Dr Richard Lauch, à Berlin. — (D. R. P. 147635 ; addition à 144119. — 25 décembre 1900.)

Dans le brevet principal (voir plus haut) on a décrit des colorants bleus à noirs résultant de l'action du soufre et des sulfures en milieu aqueux sur la p-amidodinitrodiphénylamine à 140-180°. On procède dans cette addition en opérant entre 100-140° et en faisant durer l'action plus longtemps. On empêche l'eau de s'évaporer ou on ajoute de la glycérine.

Préparation d'un colorant jaune sulfuré direct, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 147729. — 23 janvier 1903 ; addition à 146916.)

Om emploie ici la nitrodiacétyl métaphénylènediamine isomère

AzH $(COCH^3)$ (en haut) — AzH. $COCH^3$ (à droite) — AzO^2 (en bas), sur noyau benzénique

de celle du brevet principal.

Préparation de colorants substantifs bruns, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 147990 — 4 septembre 1901.)

Quand on traite la base du rouge de toluylène de la formule :

Az ; $(CH^3)^2Az$ — ; — AzH^2 ; — CH^3 ; Az (noyau phénazinique)

par le soufre et les sulfures, on obtient des produits teignant le coton en brun. Cependant par suite de l'insolubilité de la base dans le sulfure, il est préférable de la fondre d'abord avec le soufre puis de traiter le produit ainsi obtenu par les sulfures. On peut remplacer la base du rouge de toluylène par son acide sulfonique ou par le violet neutre ou la diamine méthylphénazine.

Préparation de colorants directs de bleu à vert olive contenant du soufre, par la Société pour l'Industrie chimique, de Bâle. — (D. R. P. 148024. — 29 septembre 1900.)

On chauffe le p-amidophénol ou ses dérivés de substitution avec les polysulfures alcalins en présence de cuivre métallique.

Préparation de colorants sulfurés substantifs, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 147862. — 4 décembre 1900 ; addition à 141970.)

On fond avec le soufre et les sulfures un mélange équimoléculaire de dinitro-p-amidodiphénylaminesulfonique

AzO^2 (en haut) ; AzO^2 — ⟨ ⟩ — AzH — ⟨ SO^3H ⟩ — AzH^2

et de dinitroöxydiphénylamine ou de dinitro p-oxydiphénylaminecarbonique. Voir le brevet principal 141970. *Moniteur scientifique*, 1904 ; brevets, p. 960.

Préparation d'un colorant sulfuré noir, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148280. — 29 septembre 1901 ; addition à 144765. — 2 juillet 1901.)

Dans le brevet 144765 (voir plus haut) se trouve décrit un colorant résultant de l'action du soufre et des sulfures sur l'éther 2-4 dinitrophénylique de la quinone oxime. On peut remplacer ce composé par celui correspondant au nitroso o crésol obtenu en faisant réagir le dinitrochlorobenzène sur le nitroso o-crésol. Le colorant obtenu est un noir direct.

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 148341. — 14 mars 1902 ; addition à 139099. — 19 juillet 1901.)

La thio-urée obtenue en traitant la nitroamidooxydiphénylamine carbonique par le sulfure de carbone, est fondue avec du soufre et des sulfures. La fonte est ensuite dissoute dans l'eau, rendue alcaline et oxydée par un courant d'air. La matière colorante se précipite.

Préparation d'un colorant substantif bleu, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 148342. — 29 novembre 1902 ; addition à 139099.)

On fond avec le soufre et les sulfures la thio-urée obtenue en traitant la β-diamidodiphénylamine par le sulfure de carbone.

Préparation d'un colorant sulfuré bleu, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 149637. — 18 avril 1903.)
On chauffe avec du soufre à 180°, la p-p-dioxydiphénylamine.

Préparation de colorants sulfurés bleus, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 150546. — 26 juin 1902.)
Les indophénols obtenus en oxydant un mélange d'alkyl p-phénylène diamine et de phénol sont fondus avec le soufre et les sulfures en présence de naphtols.

Préparation de colorants noirs sulfurés, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 150834. — 9 novembre 1902.)
On traite le mélange d'o-nitrophénol et de p-phénylènediamine par le soufre et les sulfures employés dans la proportion du tétrasulfure de sodium.

Préparation de colorants sulfurés jaunes, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (D. R. P. 150915. — 12 février 1903.)
On traite par le soufre et les sulfures en solution aqueuse et sous pression, la nitrodiacétyl p-phénylènediamine ou la nitrodiacetyl métaphénylènediamine.

INDIGO

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 144249. — 4 mai 1902.)
On fait agir la quantité théorique de brôme sur le leucoindigo et on oxyde ensuite le leucobromindigo.

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 145910. — 15 mai 1902; addition au précédent.)
Modification du brevet précédent consistant à faire réagir le brôme sur le leucoindigo en présence d'acides ou de sels.

Préparation d'indigo en morceaux secs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 147162. — 7 janvier 1902.)
Il est difficile d'avoir des morceaux d'indigo complètement solubles dans la cuve. On y arrive en mélangeant la pâte d'indigo avec de l'amidon et des substances inertes telles que la terre d'infusoires de la magnésie, etc.

Purification de l'indigo synthétique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148114. — 12 mars 1903.)
On chauffe l'indigo à une température inférieure à son point de sublimation.

Préparation d'acides phénylglycine orthocarboniques halogénés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 148615. — 31 juillet 1901.)
On traite les acides phénylglycine o-carboniques par les halogènes.

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149989. — 29 mai 1902.)
On fait réagir le brôme sur l'indigo en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique.

Préparation d'indigo en morceaux secs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 149460. — 5 mars 1902; addition à 147162. — 7 janvier 1902.)
Dans le brevet principal (voir plus haut) on peut remplacer l'amidon par la poudre de laminaria.

Préparation d'indigo au moyen des fontes d'amidures et de phénylglycine, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149638. — 16 mai 1903.)
Dans le traitement de la masse résultant de la fusion de l'amidure de sodium et de la phénylglycine on procède généralement de la manière suivante : on dissout dans l'eau et oxyde par un courant d'air. La pratique a démontré que ce procédé laisse à désirer car il se forme à côté d'indigo des matières colorantes rouges (jusqu'à 20 °/₀) qui abaissent le rendement. On a trouvé que la quantité de ces produits rouges est abaissée jusque 2-3 °/₀ quand on opère l'oxydation en présence de nitrates alcalins.

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149941. — 29 mai 1902.)
On fait réagir le brôme soit liquide soit gazeux sur l'indigo renfermant de 20 à 50 °/₀ d'eau.

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149899. — 10 avril 1903.)
On fait réagir le bromure de pyridine $C^5H^5AzBr^2$ sur l'indigo. Dans cette réaction il ne se dégage pas d'acide bromhydrique car il est immédiatement absorbé par la pyridine; l'opération peut donc être effectuée dans des appareils très simples comme des tambours rotatifs à boules.

Préparation de dérivés bromosubstitués des colorants indigotiques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149940. — 4 mai 1902.)
On prépare ces produits en faisant agir sur l'indigo l'amidon bromé; suivant la proportion de brôme on obtient des dérivés plus ou moins substitués. Il ne se dégage pas d'acide bromhydrique, car il est retenu par l'amidon qu'il transforme en produits solubles. Il suffit alors de faire bouillir avec de l'eau et de filtrer.

Préparation de bromindigo, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 149989. — 10 mai 1902.)
On soumet à l'électrolyse avec ou sans diaphragme l'indigo ou le leucoindigo en suspension dans l'acide bromhydrique.

COLORANTS DIVERS

Préparation de nouveaux produits d'oxydation de la quinizarine, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 146227. — 9 septembre 1902.)

Lorsqu'on fait agir les sels des acides faibles sur la quinizarine on obtient des produits d'oxydation qui sont formés vraisemblablement par départ de 2 atomes d'hydrogène et soudure de deux molécules. Déjà en chauffant la quinizarine avec une solution de carbonate de soude à 120° la décomposition est presque totale. Il se forme deux produits, l'un peu soluble A et un très peu soluble B, qui s'obtiennent à l'état cristallisé. Le produit B dérive du produit A par une action plus prolongée de la solution alcaline. Ces produits possèdent eux-mêmes de belles nuances et sont employés comme matières premières.

Préparation de colorants verts, par le Dr Albert HAAGEN, à Cologne. — (D. R. P. 146851. — 14 mars 1901.)

On mélange des couleurs jaunes à base de fer et de chrôme avec des bleus tels que l'outremer ou le bleu de Paris.

Préparation de colorants solubles dans la benzine et les corps gras, par GRONEWALD et STOMMEL, à Elberfeld. — (D. R. P. 147362. — 26 octobre 1902.)

On prépare les sels des colorants basiques des acides gras en traitant les sels minéraux de ces colorants par les sels alcalins des acides gras en présence d'un peu d'eau.

Préparation de dérivés aziniques, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 148113. — 29 novembre 1902.)

On traite les dérivés di ou trinitrés de la diphénylamine dans lesquels au moins deux groupes nitrés sont partagés de telle manière qu'un des deux soit en ortho et l'autre en méta par rapport au groupe imide, par des solutions de sulfure de sodium à des températures inférieures à 100°.

Production d'un rose sur fond d'indigo, par G. A. SCHUMACHER, à Kiel. — (D. R. P. 148501. — 15 avril 1903.)

Procédé pour imprimer avec les colorants sulfurés, par les FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES, de Thann et Mulhouse.

On mélange le colorant sulfuré finement divisé avec du soufre, un carbonate alcalin et quelquefois avec un thiosulfate. Ce mélange est imprimé puis vaporisé.

Préparation de colorants orangés basiques, par les FABRIQUES ci-devant GEIGY, à Bâle.— (D. R. P. 149409. — 10 mars 1903.)

On fond les dérivés formylés de la m-phénylènediamine ou de la m-toluylènediamine seuls ou en présence des diamines libres, avec des sels ammoniacaux à haute température.

Préparation de colorants orangés basiques, par les FABRIQUES ci-devant GEIGY, à Bâle. — (D. R. P. 149410. — 27 mars 1903.)

Les dérivés formylés des amines aromatiques sont fondus à haute température avec les sels alcalins.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL.

1. — DI ET TRIPHÉNYLMÉTHANE

Préparation de nouveaux colorants basiques, par la FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. — (Br. anglais 2738. — 3 février 1904. — 3 mars 1904.)

Objet du brevet. — Traitement des rhodamines par un dérivé halogéné d'un acide gras, comme par exemple la chloracétamide ou ses produits de substitution alkylés.

Exemple. — 3,75 p. de diméthylméthylrhodamine dissymétrique obtenue en condensant l'acide diméthyl amidooxybenzoylbenzoïque avec le métaamidocrésol, sont chauffées avec 1 kilogramme de chloracétamide et son poids d'alcool. On chauffe à 130°, l'alcool est distillé et quand un essai est devenu entièrement soluble dans l'eau on laisse refroidir. Le produit se précipite. Il teint le coton, la laine et la soie.

Préparation de colorants basiques, par la FABRIQUE ci-devant GEIGY et Cie. — (Br. anglais 11882. — 25 mai 1903. — 21 avril 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants orangés à bruns de la série des acridines, en fondant les bases aromatiques formylées avec des métadiamines et des sels ammoniacaux.

Description. — Les bases que l'on emploie sont les mono ou diformyl métaphénylènediamines, métatoluylènediamines, etc.

(Ce brevet est le correspondant des brevets allemand D. R. P. 149409 et 149410, analysés d'autre part).

Préparation de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (Br. anglais 13192. — 12 juin 1903. — 5 mai 1904.)

Objet du brevet. — Le procédé consiste à condenser la benzaldéhyde ou ses produits de substitution avec 2 mol. d'orthomonoalkylamidoparacrésol, de déshydrater le produit de condensation et d'oxyder la base.

Description. — *Exemple :* On chauffe au bain-marie un mélange de 14 parties de chlorobenzaldéhyde, 37,2 p. de sulfate d'o-méthyl amidoparacrésol et 500 parties d'alcool à 50 %, jusqu'à ce que toute la chlorobenzaldéhyde ait disparu. Le sulfate de la nouvelle base se précipite cristallisé en fines aiguilles qu'on sépare, on le dissout dans 240 parties d'acide sulfurique à 87 % et la solution est chauffée à 100°

jusqu'à ce que le produit résultant soit insoluble dans les alcalis. La masse rouge ainsi obtenue est oxydée par le chlorure de fer. Le nouveau colorant dont la constitution est

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH^3 - AzH = C_6H(CH^3)(-) \overset{O}{\diagup\diagdown} C_6H_2(-AzH.CH^3)(-CH^2) \\ \diagdown C \diagup \\ | \\ C_6H_4 - Cl \end{array}$$

teint le coton tanné en rouge. La condensation et la déshydratation peuvent être effectuées en une seule opération, en employant de l'acide sulfurique plus concentré.

Préparation de matières colorantes de la série des acridines, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 17768. — 17 août 1903. — 9 juin 1904.)

Objet du brevet. — Chauffage des acridines avec de la glycérine.

(Voir brevet allemand correspondant D. R. P. 151206. — 26 juillet 1903).

2. — AZOÏQUES

Préparation d'un colorant monoazoïque rouge, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 11004. — 14 mai 1903. — 3 mars 1904.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide amidobenzène disulfonique parasubstitué avec l'acide $\beta_1\beta_2$-oxynaphtoique.

Description. — La formule générale de ces acides est

$$C^6H^4 \begin{cases} X \\ AzH^2 \\ SO^3H \end{cases}$$

X étant un radical ou un élément substituant. Ces azoïques sont susceptibles de former des laques très brillantes.

Ainsi l'acide paratoluidinesulfonique fournit un rouge très brillant.

Perfectionnement dans la préparation de colorants disazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 10536. — 8 mai 1903. — 28 avril 1904.)

Objet du brevet. Combinaison de 2 molécules d'un diazoïque d'une amine primaire avec 1 molécule de dioxynaphtaline 1,5.

Description. — On peut combiner 2 molécules d'une même amine ou 2 molécules d'amines différentes avec la 1,5-dioxynaphtaline. Les colorants ainsi obtenus teignent la laine et peuvent être chromés.

Exemple. — On diazote 195 parties de sulfanilate de sodium et neutralise l'acide minéral par addition d'acétate de soude. On refroidit la solution avec de la glace et on y ajoute 160 parties de 1,5-dioxynaphtaline, la solution jaune est rendue fortement alcaline et on y verse une dissolution d'une nouvelle portion de 195 parties d'acide diazosulfanilique. La couleur du liquide devient violette, on acidifie par l'acide chlorhydrique et précipite par le sel marin.

Préparation de colorants disazoïques, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 12120. — 27 mai 1903. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'un azoïque dérivé d'un acide periamidonaphtoldisulfonique ou de l'acide amidonaphtolmonosulfonique S, procédé qui consiste à réduire par le sulfure de sodium les azoïques obtenus au moyen de ces acides et de la p-nitraniline. Ou encore en saponifiant les azoïques résultant de la combinaison de ces acides avec l'acétyl amido azobenzène.

Exemple. — 62 kilogrammes de p-nitro benzène azo amido naphtoldisulfonique K azobenzène

$$AzO^2 - C^6H^4 - Az = Az - C_{10}H_2(AzH^2)(OH)(SO^3Na)(SO^3Na) - Az = Az - C^6H^5$$

sont dissous dans 2000 litres d'eau chaude et quand la solution est refroidie on ajoute 50 kilogrammes de sulfure de sodium. La réduction commence de suite et est complète quand une nouvelle addition de réducteur ne provoque pas de changement de nuance. La matière colorante est précipitée par le chlorure de sodium et essorée. Elle teint la laine en noir verdâtre.

L'intensité de ces colorants est plus grande que celle des produits non réduits.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 16995. — 4 août 1903. — 26 mai 1904.)

Objet du brevet. — Sulfonation de la dichloroacétyl α-naphtylamine, saponification du groupe acétyle, et diazotation de la 2.5-dichloro α-naphtylamine sulfonique. Conversion du diazoïque dichloré en hydroxymonochloré et combinaison avec les naphtols.

Description. — Ce brevet permet de préparer des colorants noirs pour laine susceptibles d'être chromés ultérieurement. Le diazoïque de la 2,4 dichloro α-naphtylaminesulfonique est traité par des substances susceptibles de fixer les acides minéraux comme les sels alcalins. Il est vraisemblable que dans ce traitement un atome de Cl est remplacé par un groupe OH.

Exemple. — On dissout 292 parties de 2,4 dichloro-1-naphtylaminesulfonique (obtenu en sulfonant la base) dans l'eau et on diazote; le dérivé diazoïque se sépare en partie, on alcalinise fortement au moyen de carbonate de soude et on chauffe à 60° jusqu'à ce qu'on ait une solution claire qui ne donne plus avec la résorcine qu'une coloration violette intense. La solution renferme alors le diazoïque chlorohydroxylé, combiné au β-naphtol, il donne un bleu brillant.

Préparation de nouveaux colorants azoïques et de nouveaux produits intermédiaires, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 16581. — 28 juillet 1903. — 2 juin 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'1-acétylamido 2,4-diamidobenzène et ses homologues supérieurs en réduisant la 2,4-dinitroacétanilide ou la 2,4-dinitroacétyl o-toluidine.

Emploi de ces produits dans la préparation de matières colorantes. On diazote le produit intermédiaire obtenu en combinant une tétrazoparadiamine avec 1 molécule d'acide γ-amidonaphtolsulfonique et le produit ainsi obtenu qui possède la constitution

OH

D < Az = Az — [naphtalène] — Az = Az — Cl ; SO³H —
D < Az = Az — Cl

est combiné à 2 molécules d'acétylamido 2,4-diamidobenzène.

On peut également remplacer 1 molécule de ce diamidé par 1 molécule d'une base quelconque.

Description. — Les nouvelles matières premières employées dans ce brevet sont la 1-acétylamido 2,4-diamidobenzène et la 1-acétylamido 2,4-diamido 6-méthylbenzène.

AzH. $COCH^3$ — [benzène] — AzH^2 ; AzH^2 et   AzH. $COCH^3$ — [benzène] — AzH^2 ; CH^3 — ; AzH^2

On les prépare en réduisant par le fer et une trace d'acide minéral les dinitroacétanilide et la dinitroacétyltoluidine.

Les colorants obtenus, comme il a été dit avec ces matières premières, sont des colorants noirs directs.

Perfectionnement dans la préparation de matières colorantes azoïques, par la Fabrique Sandoz, à Bâle. — (Br. anglais 14768. — 2 juillet 1903. — 16 juin 1904.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants noirs pour laine obtenus en diazotant les acides sulfoniques des amines benzéniques ou naphtaliques les combinant en milieu alcalin avec l'acide 1,8-3,6-amidonaphtoldisulfo diazotant à nouveau et copulant avec les amines ou les phénols.

Description. — Les azoïques obtenus en combinant l'acide H en milieu alcalin avec les diazoïques diazotant à nouveau et combinant à une amine ou un phénol possèdent la formule générale

OH Az = Az — R

R — Az = Az — [naphtalène] ; SO^3H — ; — SO^3H

Ils teignent la laine en bleu noir solide aux acides et au foulon, leur solidité est augmentée par un passage en chromate, on attribue cette propriété à la position du groupe OH en ortho par rapport à un groupe azoïque.

Préparation d'un nouvel acide acétyldiamidophénolsulfonique et de matières colorantes qui en dérivent, par Léopold Cassella et Cie.

Objet du brevet. — Préparation d'acide acétyldiamidophénolsulfonique AzOH ; AzH^2 ; $AzHCOCH^3$; SO^3H

(1, 2, 6, 4), en acétylant et réduisant l'acide nitroamidophénolsulfonique, et emploi de cet acide sulfonique à la préparation d'azoïques.

Description. — L'acide nitroamidophénolsulfonique, traité par les agents acétylants et réducteurs, donne un nouveau composé employé à la préparation d'azoïques :

OH
CH³ — COAzH — [noyau benzénique] — AzH²
SO³H

Exemple. — 24,6 k. d'acide acétyldiamidophénolsulfo sont dissous dans 12 kilogrammes de carbonate de soude et 250 litres d'eau et on diazote par le nitrite de soude et l'acide chlorhydrique. Le diazoïque est combiné à 24 kilogrammes d'acide 1,8,4-amidonaphtolsulfonique et le colorant précipité par le sel.

Il teint la laine en violet qui, après chromage, devient bleu-noir.

3. — ANTHRACÈNE

Préparation de nouveaux colorants du groupe de l'anthracène, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 8905. — 20 avril 1903. — 3 mars 1904.)

Objet du brevet. — Traitement des 1,5 ou 1,8 amidoanthraquinones monosulfo par le chlore ou le brôme, condensation avec une amine et sulfonation.

Description. — Dans le brevet 5459 de 1900 on a déjà décrit des colorants obtenus en condensant avec les amines aromatiques les dérivés chlorés des acides α ou β-amidoanthraquinonesulfoniques. Ces colorants sont caractérisés par leur insolubilité dans l'eau en présence d'alcali. Ces acides amidoanthraquinonesulfoniques sont ceux décrits par Claus et obtenus en nitrant l'acide anthraquinoneméta-sulfonique, leur transformation en dioxyanthraquinones 1,6 et 1,7 prouve qu'ils possèdent la constitution

CO AzH²
SO³H — [anthraquinone]
CO

CO AzH²
SO³H — [anthraquinone]
CO

On a trouvé qu'en nitrant l'acide anthraquinone orthosulfonique et réduisant, on arrive a des acides amidoanthraquinonesulfoniques transformables en chrysazine et anthrarufine. Ils sont donc 1,5 et 1,8 amidosulfoniques. Traités par un halogène ils conservent leur groupe SO³H, de même après condensation avec les amines, on obtient alors des colorants qui, par sulfonation ultérieure, donnent des acides polysulfoniques teignant la laine en bleu.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 10074. — 4 mai 1903. — 5 mars 1904.)

Objet du brevet. — Traitement de la quinizarine par les sels alcalins d'acides faibles tels que les carbonates, les phosphates, etc.

(Brevet identique au D. R. P. 146227, voir d'autre part).

Perfectionnement dans la préparation de nouveaux colorants anthracéniques, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 11717. — 22 mai 1903. — 3 mars 1904.)

Objet du brevet. — Traitement du produit d'oxydation de l'indanthrène par les acides halogénés.

(Voir le brevet allemand D. R. P. 147872 correspondant).

Perfectionnement dans la préparation de dérivés halogénés des oxyanthraquinones, par Iljinskij et Wedekind. — (Br. anglais 8503. — 14 avril 1903. — 14 avril 1904.)

Objet du brevet. — Traitement des oxyanthraquinones en suspension aqueuse par les halogènes.

Description. — Jusqu'ici on a préparé les dérivés halogénés des oxyanthraquinones en dissolvant celles-ci dans un véhicule, CS^2, SO^4H^2, etc., soit en remplaçant un groupe sulfonique par des halogènes soit en partant des amidoanthraquinones.

Les auteurs ont trouvé que les monooxyanthraquinones, plus spécialement celles qui renferment un OH en β, réagissent en suspension aqueuse avec les halogènes pour donner des dérivés substitués stables. Le brôme réagit déjà à froid tandis que pour le chlore il faut chauffer à 120°. L'élément halogène se met de préférence en β, tandis que dans le cas des α-oxyanthraquinones l'halogène se met en α.

Préparation de nouveaux dérivés anthracéniques, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 17965. — 19 août 1903. — 9 juin 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide purpurine α-sulfonique en traitant l'acide anthraquinone α-sulfonique par l'acide sulfurique fumant et saponifiant les éthers sulfuriques ainsi formés.

Description. — Cet acide monosulfonique possédant l'une ou l'autre de ces formules

CO OH — OH — SO^3H CO OH

ou

SO^3H CO OH — OH — CO OH

s'obtient en chauffant l'acide anthraquinone α-sulfonique par l'acide sulfurique fumant renfermant beaucoup d'anhydride et saponifiant les éthers sulfuriques par les alcalis caustiques.

Le nouvel acide sulfonique teint la laine mordancée à l'alumine en rouge, celle mordancée au chrôme en bleu-rouge.

Préparation de colorants anthracéniques, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 12099. — 27 mai 1903. — 14 avril 1904.)

Objet du brevet. — Préparation d'$\alpha_1\alpha_3$ et d'$\alpha_1\alpha_4$-nitroamidoanthraquinones en traitant les dinitroanthraquinones correspondantes par les amines aromatiques dialkylées.

Préparation de dibromo $\alpha_1\alpha_3$ et $\alpha_1\alpha_4$-nitroamidoanthraquinones en traitant les $\alpha_1\alpha_3$ et $\alpha_1\alpha_4$-nitroamidoanthraquinones par le brôme et condensation des dérivés bromés avec les amines primaires.

Description. — On chauffe les dinitroanthraquinones avec la diméthylaniline, la diméthyl o-toluidine etc. jusqu'à ce que le dinitré ait disparu. Un trop long chauffage provoquerait une réduction trop avancée. Ces nitroamidoanthraquinones traitées par le brôme donnent des dérivés dibromés qui, condensés avec les amines aromatiques, ont leur groupe nitré et l'atome de brôme remplacé par le reste aromatique.

Les nouveaux produits possèdent la formule générale

AzH. R CO AzHR — Br — AzH^2 CO

ou

AzH^2 CO AzH. R — Br — AzHR CO

Exemple. — On chauffe un mélange de 50 parties de $\alpha_1\alpha_3$-dinitroanthraquinone et 500 parties de diméthylaniline à l'ébullition. Le dinitro se dissout en donnant une solution rouge sang, et la réaction est terminée lorsqu'un échantillon est totalement soluble dans l'acide sulfurique. En refroidissant l'$\alpha_1\alpha_3$-nitroamidoanthraquinone se sépare en cristaux rouges. On prépare 20 parties de nitroamidoanthraquinone en état de fine division en les dissolvant dans l'acide sulfurique et précipitant par l'eau. On les mélange avec 2 000 parties d'eau et 30 parties de brome. On chauffe à l'ébullition et filtre. Le produit de la réaction : se dépose en aiguilles rouges. Tous ces produits teignent la laine en bleu vert.

AzH^2 — CO — Br — CO — AzO^2 — Br

4. — INDIGO

Préparation d'indigo et de produits intermédiaires, par la Société chimique des usines du Rhône. — (Br. anglais 16917. — 30 juillet 1902. — 7 mai 1903.)

Objet du brevet. — Condensation de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque avec l'acétone en présence d'un sel alcalin.

Description. — Par la méthode de Bayer et Drewson, le produit intermédiaire résultant de la condensation de l'aldéhyde o-nitrobenzoïque avec l'acétone est impur. Si on remplace l'alcali caustique par un sel alcalin comme le sulfite de soude, le produit de condensation est obtenu très pur.

Perfectionnements dans la préparation d'indigos halogénés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 18096. — 16 août 1902. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Traitement de l'indigo en suspension dans un acide minéral par un halogène. On peut remplacer l'indigo par son leucodérivé.

Description. — La méthode employée repose sur la même observation que celle du brevet 13430 des Farbwerke, de Hœchst, d'après laquelle on peut obtenir des indigos halogénés en faisant agir sur l'indigo des halogènes en présence d'acides minéraux.

Préparation d'indigo et de produits intermédiaires, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 4538. — 26 février 1903. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Condensation d'acide glycolique avec l'acide anthranilique et fusion avec les alcalis.

Description. — On chauffe au bain d'huile un mélange de 100 parties d'acide anthranilique et 40 parties de glycolide ou la quantité correspondante d'acide glycolique à 180-200° pendant quelques heures.

Le produit brut peut être recristallisé dans l'eau chaude et fond à 167°. 100 parties du produit ainsi obtenu sont chauffées avec 300 parties de soude ou de potasse à l'abri de l'air vers 240-300° jusqu'à ce qu'un essai prenne une couleur orangée. On le dissout dans l'eau et oxyde par un courant d'air.

Perfectionnements dans la préparation de leucoindigo et d'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 26372. — 29 novembre 1902. — 22 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Fusion du phénylglycocolle avec un alcali renfermant un oxyde alcalino-terreux.

Description. — Le procédé qui donne de l'indigo par le phénylglycocolle ne fournit que des rendements de 25 %. Les auteurs ont trouvé qu'en fondant le phénylglycocolle avec de la potasse mélangée d'un oxyde alcalino-terreux, le rendement est doublé. Il devient, dans ces conditions, possible de préparer de l'indigo au moyen du benzène.

Perfectionnement dans la préparation des colorants indigotiques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 11630. — 21 mai 1903. — 17 mars 1904.)

Objet du brevet. — Oxydation du leucodérivé résultant de la fusion d'une phénylglycine avec un amidure alcalin, l'oxydation étant effectuée en présence d'un nitrate alcalin.

Voir le brevet DRP 149638 analysé d'autre part.

Préparation d'indoxyle ou de ses homologues, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 18131. — 21 août 1903. — 9 juin 1904.)

Objet du brevet.— Traitement des composés organiques renfermant le groupe R — Az — CH^2 — CO par un hydrure d'un métal alcalin ou alcalinoterreux.

Description. — On emploie depuis longtemps les métaux alcalins ou les amidures pour opérer la fusion des composés organiques cités. Dans le présent brevet on opère la fusion avec les hydrures des métaux alcalins tels que l'hydrure de sodium dispersé dans la masse de soude caustique.

5. — COLORANTS SULFURÉS

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Thompson et Vliès, à Manchester. — (Br. anglais. — 25 février 1902. — 15 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Action des sulfures alcalins seuls ou en présence du soufre sur les produits de la copulation des diazoïques avec l'oxydinitrodiphénylamine seuls ou mélangés à de l'acide picrique. Ce sont des noirs.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 6987. — 21 mars 1902. — 22 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de matières colorantes vertes en chauffant le violet de méthylène ou un analogue avec un sel de l'acide thiocarbonique.

Description. — Les sels d'acide thiocarbonique s'obtiennent en traitant, par exemple, le disulfure de sodium et le sulfure de carbone.

Exemple. — A une solution de 240 parties de tétrasulfure de sodium dissous dans 760 parties d'alcool, on ajoute 120 parties de sulfure de carbone. On mélange bien, puis on introduit 80 parties de violet de méthylène et fait bouillir pendant quelques heures. Puis on distille l'excès de CS^2 et continue à faire bouillir jusqu'à ce que tout le violet de méthylène ait disparu. On précipite la matière colorante en faisant passer de l'air dans le liquide. Elle teint le [coton en vert devenant bleu par un chromage énergique.

Préparation de matières colorantes sulfurées, par les Chemische Werke Heinrich Byk, à Berlin. — (Br. anglais 7822. — 3 avril 1902. — 12 février 1903.)

Objet du brevet. — Chauffage des oxynitroamido, azo et azoxydérivés des diphénylamines avec le soufre, les sulfures et un sel de fer.

Description. — Ce sont des colorants bleus, bleu noir.

Perfectionnements dans la préparation de colorants bleus contenant du soufre, par Levinstein Limited. — (Br. anglais 7871. — 4 avril 1902. — 26 février 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de parahydroxymétachloroparamidodiphénylamine et traitement par le soufre et les sulfures.

Description. — On sait qu'on obtient des bleus pour coton en faisant bouillir la paraminoparahydroxydiphénylamine avec une solution de polysulfures. Le dérivé

AzH —⟨ ⟩— AzH —⟨ ⟩— OH
(Cl sur le second noyau)

peut être obtenu en réduisant le chloroindophénol correspondant, en condensant l'o-chloroparamidophénol et la p-phénylènediamine ou, enfin, en traitant le p-nitrochlorobenzèneorthosulfonique et l'o-chloro-p-amidophénol en présence d'acétate de soude, puis réduisant et chauffant à l'autoclave pour enlever SO^3H.

Les colorants sont des bleus solides au chlore.

Préparation de colorants verts contenant du soufre, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 9619. — 25 avril 1902. — 19 février 1903.)

Objet du brevet. — Fusion des p-oxyphénylthio-urées avec le soufre et le sulfure de sodium.

Description. — Le colorant teint le coton en bleu vert.

Perfectionnement dans la préparation de colorants bruns sulfurés, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 10187. — 2 mai 1902. — 5 mai 1903.)

Objet du brevet. — Fusion à température élevée, du métadinitrotoluène avec du sulfure de sodium et du soufre, ou avec du tétrasulfure de sodium d'abord, puis ensuite avec du sulfure de sodium.

Préparation de colorants sulfurés, par Léopold Cassella. — (Br. anglais 11898. — 24 mai 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Chauffage à 220° de la métatoluylènediamine avec le soufre jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré, puis traitement par les alcalis ou les sulfures alcalins pour rendre le produit soluble.

Description. — D'après le brevet anglais 23312, de 1895, on obtient un colorant brun en chauffant la m-toluylènediamine avec le soufre à 225-250°. Quand l'action se prolonge, on arrive à un colorant de propriétés différentes et qui, notamment, est insoluble dans tous les réactifs. Il devient soluble quand on le chauffe sous pression avec les alcalis vers 120°. Il teint le coton en brun solide.

Préparation de dérivés sulfurés de la métatoluylènediamine, par Léopold Cassella. — (Br. anglais 11771. — 23 mai 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Chauffage prolongé de la métatoluylènediamine avec le soufre à 220° et conversion du produit obtenu en un colorant soluble en le chauffant avec les alcalis.

Le colorant obtenu dans ce cas est un jaune.

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par Levinstein Limited, à Manchester. — (Br. anglais 12229. — 29 mai 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Traitement des chloro, monoalkylleucoindophénols par les sulfures alcalins et le soufre.

Description. — 6,75 kil. d'éthylorthotoluidine sont ajoutés à une solution de 7,5 kil. d'o-chloropara-amidophénol dans 200 litres d'eau et 12,5 kil. d'acide sulfurique. On oxyde par 12,5 de bichromate dissous dans 150 litres d'eau. L'indophénol est précipité par le carbonate de soude et mélangé avec une solution de 25 kilogrammes de sulfure de sodium dissous dans 150 litres d'eau. La solution, chauffée à 70° est filtrée et la paraéthylamidométatolylparaoxymétachlorophénylamine est précipitée par le carbonate de soude.

10 kilogrammes de cette amine sont ajoutés à une solution de 20 kilogrammes de soufre, 50 kilogrammes de sulfure cristallisé et 30 d'eau. La solution est concentrée par ébullition jusqu'à avoir un point d'ébullition de 115°, puis le chauffage est continué pendant 24 heures. Le colorant est ensuite précipité de sa solution par un courant d'air. Il teint le coton en bleu indigo.

Perfectionnements dans la préparation de colorants contenant du soufre, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 15600. — 12 juillet 1902. — 28 mai 1903.)

Objet du brevet. — Traitement du violet méthylène par le chlorure de soufre, et fusion du produit ainsi obtenu avec les sulfures alcalins.

Description. — Quand on traite le violet méthylène par S^2Cl^2 on obtient un produit qui teint le coton en bleu violet, lorsque ce composé est fondu avec le sulfure de sodium il donne un colorant bleu.

Préparation de composés aromatiques et de colorants qui en dérivent, par Léopold Cassella. — (Br. anglais 16823. — 29 juillet 1902. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'alphylamido-p-oxydiphénylamine et de ses homologues et traitement de ceux-ci par le sulfure de sodium.

Description. — Ces dérivés s'obtiennent en oxydant les p-amidodiphénylamines avec les phénols, ou les p-amidophénols avec les diphénylamines, puis réduisant les indophénols ainsi obtenus. Les colorants qui en résultent sont des bleus ou des indigos.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 16932. — 30 juillet 1902. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant sulfuré en fondant une dithio-urée avec une métadiamine, du soufre et du sulfure de sodium à 190-280°.

Description. — Les colorants ainsi obtenus teignent le coton en nuances jaunes ou vert olive.

Perfectionnements dans la production de colorants verts sulfurés, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 16931. — 30 juillet 1902. — 4 juin 1903.)

Objet du brevet. — Fusion de la paraoxyphénylthio-urée avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — En fondant avec le sulfure de sodium et le soufre la paraoxyphénylthio-urée ou la paraoxythiocarbanilide, on obtient des colorants bleu-vert plus intenses que ceux décrits dans le brevet français 295712 résultant de l'action du sulfure de sodium sur la diparaoxyphénylthiourée.

Par un traitement au chrome, le bleu devient plus intense.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par Read Holliday, Dean et Turner, à Huddersfeld. — (Br. anglais 19341. — 3 septembre 1902. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation de l'acide métatoluylènediaminesulfo-1,2,4,5 ou 1,2,4,6 avec le dinitrochlorobenzène-1,2,4.

Préparation de colorants bleus contenant du soufre, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 19440. — 4 septembre 1902. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les sulfures alcalins d'un mélange de phénol et d'un alkylindophénol.

Description. — Les produits ainsi obtenus se distinguent des autres colorants sulfurés en ce qu'ils sont solubles dans les alcalis et que, pour les précipiter, un courant d'air ne suffit pas.

Il semble que la molécule du phénol soit entrée en réaction.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par HOLLIDAY, DEAN et TURNER. — (Br. anglais 19551. — 6 septembre 1902. — 9 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Ebullition en milieu aqueux du p-amidophénolsulfonique et d'acide picramique en présence de polysulfure de sodium.

Description. — On chauffe 1 000 parties de sulfure de sodium cristallisé avec 600 parties d'eau jusqu'à complète dissolution. On ajoute 300 parties de soufre et un mélange contenant 789 parties de p-amidophénolsulfonique et 221 parties de picramate de soude et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de colorant. Ces produits teignent le coton en noir.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par HOLLIDAY, DEAN et TURNER. — (Br. anglais 20125. — 15 septembre. — 23 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant noir en chauffant en milieu aqueux avec du soufre et un sulfure le produit de la condensation du dinitrochlorobenzène avec l'acide amidosulfosalicylique.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes sulfurées, par HOLLIDAY, DEAN et TURNER. — (Br. anglais 22534. — 16 octobre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Chauffage avec le soufre et les sulfures alcalins des amidoazoïques résultant de la combinaison des acides diazosulfoniques sur l'α-naphtylamine. Ce produit fournit des colorants directs. On peut aussi combiner d'abord les diazoïques précités avec le 1,2,4-dinitrochlorobenzène et le traiter ensuite par le soufre et les sulfures.

Procédé de préparation de colorants sulfurés, par MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 22823. — 20 octobre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les sulfures de la dialkyl-p-amido-p'-oxy-m'-m'-dichlorodiphénylamine.

```
             Cl
             |
OH —<      >— AzH —<      >— AzR²
             |
             Cl
```

Description. — Cette amine s'obtient de différentes manières, d'après les procédés connus. L'une des plus commodes, c'est de traiter tout d'abord le phénol par l'hypochlorite de sodium, puis d'ajouter ensuite la diméthyphénylènediamine et d'oxyder au moyen d'hypochlorite ou d'un autre oxydant.

Les colorants obtenus par l'action de $Na^2S + S$ sont des bleus.

Préparation de nouveaux colorants sulfurés, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (Br. anglais 22824. — 20 octobre 1902. — 17 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les sulfures alcalins du produit d'oxydation de la p-phénylènediamine et du phénol.

Description. — D'après le brevet français 315669, on obtient un colorant violet en chauffant avec les polysulfures l'indophénol dérivé de la p-phénylènediamine et du phénol. D'autre part, la p-amido-p-oxydiphénylamine, c'est-à-dire le leucodérivé de l'indophénol donne un colorant bleu. En répétant la première expérience, on constate qu'on obtient, au lieu d'un bleu, un noir bleuté.

Préparation de chlorooxyphénylamidotolylamine et de colorants sulfurés qui en dérivent, par Léopold CASSELLA. — (Br. anglais 23418. — 27 octobre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — On réduit le produit d'oxydation du chloro-p-amidophénol et de l'o-toluidine et on chauffe le dérivé ainsi obtenu avec les polysulfures.

La tolylamine a pour constitution :

```
                                CH³
                                 |
OH —<      >— AzH —<      >— AzH²
             |
             Cl
```

Préparation d'une matière colorante sulfurée directe, par l'AKTIENGESELLSCHAFT, de Berlin. — (Br. anglais 23437. — 27 octobre 1902. — 13 août 1903.)

Objet du brevet. — Fusion de la p-dioxydiphénylamine avec le soufre et les sulfures.

Matières colorantes sulfurées, par les FABRIQUES anciennement GEIGY, à Bâle. — (Br. anglais 23967. — 3 novembre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Fusion de la monoformyl ou de la diformylmétatoluylènediamine avec le soufre et les polysulfures, soit seule, soit mélangée à la benzidine ou ses dérivés.

Les colorants ainsi obtenus sont des jaunes ou des orangés.

Préparation de matières colorantes sulfurées bleu-noires, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (Br. anglais 25851. — 24 novembre 1902. — 22 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement par les polysulfures à 130-160° du produit résultant de l'action de l'air sur une solution équimoléculaire de diméthyl-p-phénylènediamine, de phénol et d'un sel de cuivre.

Description. — Ces colorants sont différents de ceux résultant de l'action des sulfures sur le leuco-indophénol, et aussi de ceux obtenus en faisant la même réaction en présence de sels de cuivre.

Préparation de paraamidoxylilparaoxyphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Levinstein et Mensching, à Manchester. — (Br. anglais 2617. — 4 février 1903. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Ces amines s'obtiennent en oxydant la p-xylidine en présence du p-amidophénol, de l'o-chloro-p-amidophénol. De même, en oxydant le mélange d'o-toluidine et de p-xylidine, on obtient un mélange de bases. Elles sont traitées par le soufre et les sulfures alcalins, ce qui donne des bleus ou des verts bleuâtres.

Préparation de nouvelles matières colorantes jaunes sulfurées, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 3480. — 13 février 1903. — 3 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Chauffage en autoclave de la nitrodiacétylparaphènylènediamine ou de la nitrodiacétylmétaphènylènediamine avec une solution aqueuse de polysulfures.

Ces colorants teignent le coton en jaune et sont rendus plus solides par un cuivrage ou un chromage sur fibre.

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par K. Œhler, à Offenbach. — (Br. anglais 4340. — 24 février 1903. — 22 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement de la diformylmétaphénylènediamine par le soufre et les sulfures alcalins en présence de sels des métaux lourds, tels que $ZnCl^2$.

Ces colorants teignent le coton en nuances vertes.

Préparation de produits de condensation des quinonechlorimides avec les amines aromatiques, de leurs leucodérivés et de colorants sulfurés qui en dérivent, par la Société pour l'industrie chimique, de Bâle. — (Br. anglais 7025. — 26 mars 1903. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — La condensation s'opère en milieu sulfurique.

Description. — La condensation de nitrosooxydérivés et de quinonechlorimides avec les amines primaires en milieu sulfurique donne des produits que la réduction transforme en indophénols. Ces composés sont ensuite chauffés avec les polysulfures alcalins.

Préparation de colorants sulfurés dérivés de l'indophénol, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 8405. — 11 avril 1903. — 11 février 1904.)

Objet du brevet. — Ebullition d'une solution aqueuse de sulfure de sodium renfermant au moins 4 atomes de soufre avec les indophénols.

Description. — L'indophénol

$$OH.\ C^6H^4 - Az = C^6H^4 = O.$$

est susceptible de fournir des colorants bleus de grande valeur lorsqu'il est traité par les sulfures alcalins d'une certaine manière. Jusqu'ici, si les colorants obtenus dans cette réaction sont restés sans valeur, c'est que les conditions spéciales n'étaient pas réalisées dans leur préparation.

Exemple. — 30 kilogrammes du sel de sodium de l'indophénol, 80 kilogrammes de soufre et 150 kilogrammes de sulfure de sodium sont chauffés à ébullition pendant 24 heures. La solution est ensuite diluée et le colorant est précipité par un courant d'air. Il teint le coton en gris bleu devenant bleu indigo par oxydation.

Préparation de colorants noirs sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique. — (Br. anglais 13035. — 10 juin 1903. — 16 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Fusion du dinitrophénol-1,2,4 avec un sulfure alcalin à température modérée en ayant soin que la masse ne devienne jamais sèche.

Cette réaction qui a déjà été effectuée très souvent donne des résultats toujours différents suivant les conditions d'expérience.

Perfectionnements dans la préparation de colorants bleus sulfurés, par la Fabrique Sandoz. — (Br. anglais 12879. — 8 juin 1903. — 31 mars 1904.)

Objet du brevet. — Chauffage de la p.-oxy-p.-amido-méta-méthyldiphénylamine à 170-210°.

Description. — En fondant les leucoindophénols avec les sulfures alcalins on a obtenu jusqu'ici des colorants noirs-bleus.

On arrive à des colorants de valeur en fondant simplement avec du soufre à 170-210° la p.-oxy-p.-amido-métaméthyldiphénylamine. On ajoute un peu d'oxyde de chrome ce qui donne une nuance plus rougeâtre.

Exemple. — On chauffe 6 parties de p.-oxy-p.-amido-métaméthyldiphénylamine, 5 parties de soufre et 0,2 partie d'oxyde de chrome dans une marmite munie d'un agitateur à 190-200°. Il se dégage H^2S et après deux heures la fonte d'abord liquide devient épaisse et se solidifie, elle est employée directement pour la teinture.

Le colorant obtenu teint le coton en gris devenant bleu-indigo par oxydation tandis que celui du brevet n° 58 de 1902 obtenu en fondant avec les sulfures donne un violet rougeâtre.

Préparation de nouveaux colorants verts sulfurés, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 11003. — 14 mai 1903. — 7 avril 1904.)

Objet du brevet. — Traitement d'un indophénol par les sulfures alcalins en présence d'un sel de cuivre.

Description. — On fait bouillir un indophénol du type

$$AzH^2 - C^{10}H^6 - Az = C^6H^4 = O$$

avec une solution d'un polysulfure alcalin et de sulfate de cuivre. Le colorant obtenu teint le coton non mordancé en vert.

Préparation de colorants noirs sulfurés, par la Société anonyme des matières colorantes, de Saint-Denis. — (Br. anglais 12298. — 29 mai 1903. — 14 avril 1904.)

Objet du brevet. — On fait réagir le chlorure de soufre sur le phénol ou un homologue du phénol et on traite le produit ainsi obtenu par l'indophénol dérivé de la diméthyl-p.-phénylènediamine et un phénol.

Description. — Dans le brevet 2839 de 1901, on a déjà décrit les colorants obtenus en faisant agir le produit de l'action du chlorure de soufre sur les phénols, sur certaines diphénylamines.

Dans ce brevet on emploie comme dérivés de la diphénylamine les indophénols obtenus au moyen de diméthylparaphénylènediamine.

Préparation de nouveaux colorants sulfurés jaunes, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 15515. — 17 juillet 1903. — 19 mai 1904.)

Objet du brevet. — On chauffe les nitrodiacétylamidodérivés benzéniques avec du soufre en présence d'une amine aromatique volatile.

Description. — *Exemple :* On mélange 5 parties de soufre avec 1 partie de nitrodiacétyl-p.-phénylènediamine :

AzH. $COCH^3$ — (noyau benzénique) — AzO^2 — AzH. $COCH^3$

et 1 partie de benzidine. On chauffe à 230-240° pendant 3 à 4 heures, tandis qu'il se dégage H^2S ou SO^2. La masse est ensuite pulvérisée et dissoute dans le sulfure de sodium. Cette solution teint le coton en jaune très solide.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Meyenberg et la Clayton Anilin Cie. — (Br. anglais 17805. — 17 août 1903. — 9 juin 1904.)

Objet du brevet. — Traitement du sel sodique du dinitrophénol par un excès de sulfure de sodium à chaud.

Description. — On fait passer à chaud un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution du sel de sodium du dinitrophénol 1-2-4.

Exemple. — On dissout 24 parties de sel sodique du dinitrophénol dans 200 parties d'eau et on fait passer un courant d'H^2S au travers de la solution jusqu'à ce que la couleur n'augmente plus. La masse est ensuite séchée et pulvérisée.

(*Remarque.* — Il est probable qu'on arriverait à un colorant identique en faisant agir une molécule d'un sulfure alcalin sur 1 molécule diamidophénol en solution aqueuse.)

Perfectionnement dans la préparation des matières colorantes, par Read Holliday, Turner et Dean. — (Br. anglais 18924. — 2 septembre 1903. — 7 juillet 1904.)

Objet du brevet. — Chauffage avec le soufre et les sulfures du colorant jaune obtenu par nitration de l'acide dinitro-diphénylaminesulfonique, soit seul, soit additionné de dinitro oxy-diphénylamine.

Description. — Ces colorants teignent le coton en vert noirâtre.

Préparation de colorants jaunes ou orangés sulfurés, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 21945. — 12 octobre 1903. — 21 juillet 1904.)

Objet du brevet. — On chauffe la métatoluylènediamine, ou une thiourée de cette diamine avec du soufre et une base aromatique telle que la benzidine.

Exemple. — On introduit un mélange de 25 kilogrammes de métatoluylènediamine, 37 kilogrammes de benzidine dans du soufre fondu porté à 110-120°. La température est ensuite élevée à 190-220° et maintenue tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. La masse refroidie est mélangée à 2 fois son poids de sulfure de sodium à 120-140° et évaporée à sec. Les colorants ainsi préparés sont des jaunes ou des orangés directs.

6. — PRODUITS DIVERS

Préparation d'indophénols, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 13994. — 3 novembre 1902. — 3 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Oxydation en solution alcaline à 0° du p-amidophénol en présence de phénol.

Description. — Les indophénols ont été découverts il y a fort longtemps et cependant, d'après Nietzki, le premier terme

$$OH - C^6H^4 - Az = C^6H^4 = O,$$

n'est pas connu avec certitude.

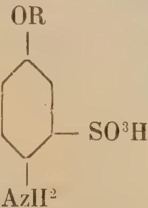
Pour l'obtenir, il suffit d'oxyder le mélange de p-amidophénol et de phénol à une température suffisamment basse. L'oxydation se fait au moyen d'hypochlorite.

Perfectionnements dans la préparation de colorants de la naphtaline, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 1864. — 26 janvier 1903. — 29 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Traitement du produit intermédiaire de la préparation de la naphtazarine par l'hyposulfite en présence d'un acide minéral. Le produit ainsi obtenu teint la laine en violet devenant vert noir par traitement au bichromate.

Préparation de laques rouges, par l'Aktiengesellschaft, de Berlin. — (Br. anglais 2503. — 2 février 1903. — 12 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison du β-naphtol avec le dérivé diazoïque de l'acide p-phénétidinesulfonique ou l'acide paraanisidinesulfonique : et transformation en sels métalliques peu solubles dans l'eau.



Perfectionnement dans la préparation d'acides sulfoniques organiques, par Iljinskij et Wedekind. — (Br. anglais 10242. — 5 mai 1903. — 17 mars 1904.)

Objet du brevet. — Sulfonation en présence de sels de mercure ce qui permet l'introduction du groupe sulfonique à une place où il ne se met pas d'habitude.

Description. — La sulfonation de l'anthraquinone par les méthodes ordinaires ne conduit qu'à des acides métasulfoniques mono ou disulfoniques.

En opérant en présence de mercure ou de sels de mercure, l'action est plus rapide et en même temps le groupe sulfonique se met en ortho.

(Voir à ce sujet : Iljinski, *Berichte*, XXXVI, p. 4194. Schmidt, *Berichte*, XXXVII, 66. Liebermann et Pleus, *Berichte*, XXXVII, 646.)

Préparation de nouveaux dérivés des cyanines, par les Farbwerke, de Hœchst. — (Br. anglais 9598. — 28 avril 1903. — 3 mars 1904.)

Objet du brevet. — Traitement d'une halogénoalkylate de quinoléine substituée ou non en méta, ou d'une halogénoalkylate de quinaldine par les alcalis en milieu approprié.

Description. — On appelle cyanine le colorant résultant de l'action des alcalis caustiques sur un mélange de quinoléine et d'iodoalkylate de lépidine, de même le colorant rouge obtenu au moyen de la quinaldine et les iodoalkylates de quinoléine ont été appelés cyanines. Les cyanines rendent les plaques photographiques sensibles au jaune et au rouge.

Exemple. — 30 grammes de iodométhylate de paratoluquinaldine : et 58 grammes de iodométhylate de paratoluquinoléine sont dissous dans 800 centimètres cubes d'alcool et à la solution bouillante on ajoute 5 à 6 grammes de potasse caustique. Le colorant est formé au bout de quelques minutes et se sépare en général de sa solution rouge par refroidissement.

CH^3 — — CH^3

$Az(CH^3)I$

Préparation de composés solubles ou de sels des colorants basiques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 12681. — 5 juin 1903. — 7 avril 1904.)

Objet du brevet. — Préparation des sels des acides gras avec les matières colorantes basiques.

Description. — *Exemple I :* On mélange 100 parties d'acide oléique et 30 parties de la base du violet benzyle et on chauffe le mélange au bain-marie bouillant. Le composé formé est insoluble dans l'eau. On y ajoute 20 parties de soude caustique à 35 °/₀ NaOH et on agite. Le produit obtenu est soluble dans l'eau.

Exemple II. — On mélange au bain-marie 100 parties de sel de sodium de l'acide ricinoléique et 30 parties de violet benzyle. Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'eau.

Ces sels sont employés pour colorer les vernis, les cires, les savons, etc.

Nouveau procédé pour teindre en couleurs d'aniline, par Georges Rowland, à Knoxville. U. S. A. — (Br. anglais 1502. — 20 janvier 1904. — 14 avril 1904.)

Objet du brevet. — On teint avec une composition consistant en un mélange de savon et de couleur d'aniline.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier

MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

Préparation d'une laque bleu-rouge. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/Mein. — (Br. américain 759109. — 3 mars 1903. — 12 avril 1904.)

On obtient un pigment ou une laque résistant bien à la lumière en précipitant au moyen d'une substance convenable la matière colorante azoïque dérivée de l'acide diazoorthoamidobenzoïque et de l'acide β-naphtol disulfonique R. Cette laque est insoluble dans l'eau froide ou chaude ainsi que dans les huiles et vernis. Traitée par le chlorure stanneux elle fournit de l'acide orthoamidobenzoïque et de l'acide α-amido-β-naphtoldisulfonique.

Matières colorantes azoïques bleues. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 759284. — 5 janvier. — 10 mai 1904.)

Ces matières colorantes sont obtenues en diazotant un éther monoacidylparadiamidophénolique de la formule générale :

O — alkyl; — AzH — acidyl; AzH^2 —; y

dans laquelle *y* représente un groupement alkylique, un halogène, SO^3H ou COOH, puis combinant une molécule du diazodérivé avec une molécule d'un acide péridioxynaphtalènesulfonique et enfin saponifiant la matière colorante acidylamidoazoïque.

La matière colorante bleue correspondant à la formule :

$$C^{10}H^4 - x \begin{cases} OH\ (1) \\ OH\ (2) \\ (SO^3Na)\,x \\ Az = Az - C^6H^2 \begin{cases} O\ (alkyl) \\ AzH^2 \\ y \end{cases} \end{cases}$$

se dissout dans l'eau avec une coloration bleue qui tourne au rouge par addition de lessive caustique et au rouge violet par addition d'acide acétique ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge-violet. Les acides minéraux précipitent de sa solution aqueuse des flocons rouges constitués par l'acide libre de la matière colorante. En bain acide elle donne sur laine des teintes bleu pur, solides à la lumière et aux alcalis.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 759716. — 25 février. — 10 mai 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant au β-naphtol le diazodérivé de l'acide orthochloroparatoluidinesulfonique. Par réduction elle donne de l'amido-β-naphtol et l'acide sulfonique initial. Son sel de sodium est difficilement soluble dans l'eau chaude. Les sels d'aluminium, baryum, calcium et plomb sont des poudres rouges insolubles dans l'eau.

Matières colorantes tétrazoïques violettes. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 759613. — 7 janvier. — 10 mai 1904.)

Le procédé général de l'obtention de ces matières colorantes consiste à combiner une molécule de tétrazodérivé d'une paradiamine de la série diphénylique avec deux molécules de composés naphtaliques dont un au moins est l'acide 2-5-1-7 amidonaphtol disulfonique. On obtient ainsi des matières colorantes ayant pour formule générale :

$$P \begin{cases} Az = Az - y \\ Az = Az - C^{10}H^3 \begin{cases} AzH^2\ (2) \\ OH\ (5) \\ SO^3Na\ (1) \\ SO^3Na\ (7) \end{cases} \end{cases}$$

dans laquelle P représente le radical d'une paradiamine de la série diphénylique et *y* un composé naphtalique.

A l'état sec elles se présentent sous la forme de poudres foncées à reflets métalliques.

Celle qui correspond à la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^3 \begin{cases} AzH^2\ (2) \\ OH\ (5) \\ SO^3Na\ (1) \\ SO^3Na\ (7) \end{cases} \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^3 \begin{cases} AzH^2\ (2) \\ OH\ (5) \\ SO^3Na\ (1) \\ SO^3Na\ (7) \end{cases} \end{array}$$

se dissout dans l'eau avec une coloration violette, elle est insoluble dans l'alcool chaud, et soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue. Elle colore directement le coton avec des teintes violettes qui par une nouvelle diazotation et traitement subséquent en β-naphtol peuvent être transformées en bleu indigo solide au lavage.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

BOISSONS. — VINS. — BIÈRE. — ALCOOL. — ÉTHER

Fabrication de colle végéto animale, par Kowachiche. — (Br. 328034. — 24 juillet 1902. — 24 juillet. — 21 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Colle composée de fécule, de colle forte, de soude, d'acide nitrique et d'eau.

Description. — On prend : fécule 50 parties, soude en solution 10 parties, colle forte 12,5, acide nitrique 10 parties, eau 17,5.

Procédé pour l'imprégnation ignifuge et antiputride du bois, par Beaulieu Marconnay, rep. par Nauhardt. — (Br. 335412. — 19 septembre. — 28 novembre 1903. — 25 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner le bois d'une solution de sels polybasiques dissous dans un excès d'ammoniaque.

Procédé de conservation des bois, par Reschel (Allemagne), rep. par Gudman. — (Br. 335781. — 7 octobre. — 15 décembre 1903. — 12 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à badigeonner les bois dont on veut assurer la conservation avec une pâte formée de carbonate de chaux ou de chaux éteinte et de tanin.

Procédé pour la préparation de dissolutions limpides de caséine, par Horn (Allemagne), rep. par Nauhardt. — (Br. 335799. — 18 septembre. — 16 décembre 1903. — 12 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à une solution de 10 à 20 % de caséine et de 7 à 8 % d'alcali calculé d'après la caséine sèche, 20 à 40 % d'éther. Agiter, laisser reposer pour que la séparation se fasse et l'on soutire la solution de caséine.

Procédé pour séparer les nœuds des bois coupés, par Raison Sociale Zellstofffabrik Waldhof (Allemagne), rep. par Josse. — (Br. 336505. — 9 novembre 1903. — 18 janvier. — 11 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de séparer les nœuds et impuretés des bois destinés à la fabrication de la cellulose, et consistant à mettre le bois coupé dans des solutions chaudes ou froides de sulfite, bisulfite, etc., de densité telle que le bois surnage tandis que les nœuds et les impuretés se séparent en tombant au fond.

Procédé pour la fabrication de colle végétale, par Virsreisel, rep. par Matray. — (Br. 337001. — 16 novembre 1903. — 3 février. — 24 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire macérer des matières amylacées dans une lessive de soude à 1 % et à traiter par un oxydant facilement décomposable jusqu'à ce que la masse après neutralisation préalable de la lessive par l'acide et lavage du réactif soit devenue soluble dans l'eau bouillante ainsi que dans la lessive froide.

Procédé de clarification, par Société Brunon et Rothé. — (Br. 337321. — 31 octobre 1903. — 13 février. — 4 avril 1904.)

Objet du brevet. — Produit provenant de la calcination de l'osséine en vase clos.

Composition pour faire les joints hermétiques des boîtes de conserves et dans certains cas pour revêtir l'intérieur des dites boîtes, par Société Le Goupil, rep. par Merville. — (Br. 337377. — 19 novembre 1903. — 17 février. — 15 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer une première solution A faite avec : eau, 500 grammes ; gélatine, 100 grammes ; sucre, 100 grammes ; thymol, 2 grammes. Sur cette première couche on superpose une couche de solution B faite avec : eau, 500 grammes ; aldéhyde formique à 50 %, 100 grammes ; alun de potasse 25 grammes.

Procédé pour le séchage rapide du bois, par Société Anonyme le Trenaillage (Belgique), rep. par Lavoix et Mosès. — (Br 337378. — 19 novembre 1903. — 17 février — 15 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois en vase clos à des alternatives répétées de pressions différentes d'air chaud, de façon que, pendant la haute pression, l'air chaud pénètre dans l'intérieur du bois et se charge d'humidité, et, pendant la dépression, s'échappe pour être remplacé par d'autre air sec à haute pression suivante.

Procédé de stérilisation des eaux et autres liquides par filtration à travers un lit oxydant à base de manganate de baryum spécial facilement attaquable, par Gambier, Tixier, et Adnet, rep. par Assi. — (Br. 337630. — 12 décembre 1903. — 25 février. — 18 avril 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du manganate de baryum pour la purification des eaux. Aucune indication n'est donnée sur la préparation de ce manganate ni sur son mode d'emploi.

Procédé de ramollissement des grains, par Lapp (Allemagne.) — (Br. 332448. — 28 mai. — 24 août. — 28 octobre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les grains à des traitements à l'eau suivis d'aération et caractérisé par ce fait que pendant 24 heures on remplace l'eau trois fois par de l'eau à 12° C. et finalement par de l'eau à 15° C. les grains étant soumis entre ces renouvellements d'eau pendant une heure chaque fois à l'action d'air liquide riche en oxygène, pauvre en azote.

Produit destiné à la dénaturation de l'alcool, par Société Verrieux, rep. par Chassevent. — (Br. 332620. — 29 mai. — 29 août. — 3 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Produit composé de : essence de térébenthine 1500 centimètres cubes, essence de thym 100 centimètres cubes, de romarin 100, d'aspic 100. Ce mélange est pour 98,20 litres d'alcool.

Procède d'épuration de liqueurs alcooliques brutes, par Nighton, rep. par Mösticker. — (Br. 328082. — 13 septembre 1902. — 14 septembre 1903. — 14 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les impuretés, alcools amylique et autres en éthers acides au moyen d'acides polybasiques, puis à transformer les éthers en sels et à distiller.

Procédé de brassage pour du malt des grains bruts et leurs dérivés décomposés en gruau farine et bâles, par Kubessa (Allemagne), rep. par Sturm. — (Br. 333939. — 9 juillet. — 6 octobre. — 1er décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de brassage consistant à traiter à part dans la cuve matière, le gruau ou les différentes sortes de gruau, à saccharifier le ou les moûts de gruau, faire bouillir et ajouter aux produits réunis le moût de farine de malt préparé à part, et éventuellement bouilli. de telle sorte que l'on obtient avec cette adjonction une température de 60° R. On ajoute alors l'extrait préparé avec les bâles et de l'eau. On maintient le mélange peu de temps à la température généralement employée 60-62-75° R. pour le chauffer ensuite de la façon connue au moyen des bâles que l'on avait extraites.

Procédé de transformation du petit lait en vinaigre, par Barbier. — (Br. 334071. — 23 juillet. — 9 octobre. — 10 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au petit lait du sucre raffiné de manière à l'amener à 1,075 de densité ce qui donne un suc fermenté à 10 °/₀ d'alcool. Avant la fermentation alcoolique on sature l'acide lactique par du carbonate de chaux. on introduit la levûre, on laisse fermenter, puis on ensemence de *mycoderma aceti* quand la fermentation alcoolique est terminée.

Procédé pour l'obtention industrielle de l'alcool absolu, par Sungé. — (Br. 328143. — 15 novembre 1902. — 16 novembre 1903. — 20 janvier 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi, pour la fabrication de l'alcool absolu dans l'industrie, du polycarbure de manganèse obtenu en chauffant avec du coke un mélange de manganèse et de chaux. Ce polycarbure dégage au contact de l'eau, du méthane, de l'acétylène et de l'hydrogène qui doivent servir à la préparation synthétique de l'alcool.

Procédé d'épuration des liquides alcooliques, par Verbièse et Darras, rep. par Blétry. — (Br. 336795. — 19 novembre 1903. — 27 janvier. — 17 mars 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les impuretés de l'alcool brut industriel, flœgmes, eaux-de-vie, etc., par l'oxygène fourni à l'état naissant par la décomposition d'un bioxyde ou d'un peroxyde métallique alcalin ou terreux au contact de l'eau et de l'alcool et à neutraliser les acides formés.

ENGRAIS

Préparation d'une bouillie anticryptogamique à base de sulfate de cuivre, de carbonate de sodium et de sulfate de chaux, par Petit, rep. par Thirion. — (Br. 328393. — 28 janvier. — 28 avril. — 10 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Mélange anticryptogamique constitué par un mélange en proportions variables ou à parties égales de sulfate de cuivre, de carbonate sodique et de sucrate de chaux.

Procédé de traitement des craies et argiles phosphatées en vue d'en augmenter le titre et le rendement en supprimant le blutage, Bourgeois de Mercey, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 328648. — 20 janvier. — 7 mai. — 19 juillet 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer les matières lavées dans un trommel en toile métallique à fines mailles d'un diamètre d'environ 11 à 19 centièmes de millimètres correspondant au tamis n° 80, de 16617 centièmes de millimètre correspondant au tamis n° 90.

Verdet adhérent pour le traitement des maladies des plantes, par Société Simonot et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 329865 — 2 mars. — 11 juin — 8 août 1903.)

Objet du brevet. — Mélange fait avec Verdet 75 °/₀ et kaolin 25 °/₀.

Procédé nouveau de traitement des vinasses de distillerie ou des eaux de sucraterie permettant d'obtenir un produit azoté organique de facile dissociation, par Vasseur (Belgique), rep. par Nauhardt. — (Br 330423. — 20 mars. — 29 juin. — 19 août 1903.)

Objet du brevet. — Addition de tourbe à la masse pour rendre plus facile la dessiccation ou la distillation finale.

Fabrication d'un agent de destruction du phylloxera, par SEAK et SCHÜNEMANN (Allemagne), rep par MATRAY. — (Br. 334831. — 25 août. — 5 novembre 1903. — 4 janvier 1904.)
Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un produit fait avec une décoction de lichen d'Islande, de belladone et de seigle ergoté qu'on additionne, après qu'elle a subi une fermentation, de carbonate d'ammoniaque de chloroforme et d'eau de gaz.

Bouillie insecticide à base d'aloès, par CALVET PINET.— (Br. 335991.— 20 octobre.— 28 décembre 1903. — 22 février 1904.)
Objet du brevet. — Fabrication d'une bouillie pour la destruction des insectes, composée d'aloès de suie, d'acétate de plomb et d'eau.
Description. — Les différentes substances employées pour ce produit sont ; aloès 20 kilogrammes, suie 50 grammes, sel de saturne 10 grammes, eau 100 litres.

Poudre pour la destruction des plantes nuisibles, par MATHERON, rep. par BOUDON.— (Br. 336117. — 19 octobre 1903. — 5 janvier. — 29 février 1904.)
Objet du brevet.— Poudre constituée par un mélange d'un sel de l'acide salicylique, de sulfate de cuivre, de perchlorure de fer. On dissout 2 ou 3 kilogrammes de cette poudre par hectolitre d'eau, on emploie 10 hectolitres de solution par hectare.

Fabrication de superphosphate au moyen de bisulfate de sodium, par FOURNIER.—(Br. 336872. — 30 janvier 1903. — 30 janvier 1904. — 19 mars 1904.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à former avec une solution chaude de bisulfate et du phosphate de chaux une bouillie telle qu'au sortir du malaxeur après refroidissement, on obtienne une masse molle, facilement divisable pouvant être séchée et pulvérisée.

SUCRE

Procédé d'épuration des dissolutions ou autres, par DELAVIERRE, rep. par THIRION.—(Br. 326975. — 3 décembre 1902. — 11 mars. — 11 juin 1903.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant électrique de distribution spéciale dans des dissolutions sucrées ou autres liquides au moyen d'électrodes solubles, fer, zinc, soit avec une seule électrolyse par des électrodes en zinc, par exemple, en présence d'aluminates ou de manganates d'alumine, soit avec deux électrolyses successives par des électrodes de fer et de zinc avec ou sans la présence d'aluminates ou de manganates d'alumine. Dans ce dernier cas on fera deux électrolyses : l'une avec des électrodes en fer pendant cinq minutes, l'autre avec des électrodes en zinc, durée double de la première. L'aluminate ou le manganate sont additionnés dans la proportion de 0,20 à 0,50 gr. par litre de solution. On utilisera pour les jus de 2e diffusion les jus de première ou deuxième carbonatation avant passage dans les filtres presses.

Procédé de raffinage du sucre par coulée à froid et cristallisation par égouttement, par CAILLE. — (Br. 327289. — 17 décembre 1902. — 21 mars. — 18 juin 1903.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à amener d'abord les cristallisés blancs à la grosseur voulue, opération pendant laquelle plusieurs tamisages ont éliminé les impuretés, puis à délayer le sucre ainsi préparé avec une proportion d'eau convenable ou de clairce à faible densité et incolore de manière à avoir une masse fluide à froid ou à basse température, que l'on coule dans des moules spéciaux.

Procédé pour la production de sirop de racines cuites et pour l'épuration des liquides sucrés provenant des betteraves et cannes à sucre, acides, mélasses et égouts de sucrerie, par RAISON COMMERCIALE MERTENS, rep. par STURM. — (Br. 327631. — 23 décembre 1902. — 3 avril. — 29 juin 1903.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire la racine de betterave coupée en morceaux avec de l'eau contenant des corps oxydants, eau oxygénée, peroxydes de manganèse, de baryum, de calcium, etc. puis, filtrer et évaporer dans le vide et saturer la chaux par l'acide carbonique ou l'acide phosphorique. Pour purifier des mélasses on leur ajoute du zinc, de l'alumine de la magnésie très divisés jusqu'à proportion de 2 $^0/_0$ et on additionne d'acide fluosilicique ou fluorhydrique jusqu'à réaction acide. On laisse en repos jusqu'à disparition de la poudre métallique, puis on délaye avec de l'eau jusqu'à 25° et on chauffe à 95° C. On filtre, on ajoute 5 à 10 $^0/_0$ de chaux et on sature par l'acide carbonique. On chauffe à l'ébullition, passe et filtre ou évapore dans le vide à la densité voulue.

Procédé pour l'obtention, au premier jet, de raffiné dans le raffinage des sucres, par SOCIÉTÉ NOUVELLE DE LA RAFFINERIE D'AUBERVILLIERS, rep. par TAILFER. — (Br. 328406. — 10 janvier. — 28 avril. — 10 juillet 1903.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter dans un appareil cristalliseur malaxeur, en communication avec la pompe à vide et pouvant être chauffé ou refroidi à volonté du sirop dilué à 20 $^0/_0$ d'eau chauffé à 103-105° C. écumé puis décoloré soit par de l'hydrocarbonate de zinc ou par toute autre matière appropriée, filtrer à chaud et maintenir à la température de 103° à 105° C. que l'on abaisse plus ou moins lentement à 50-55° C. dans le dit cristalliseur-malaxeur. La grosseur des grains étant obtenue par la vitesse de refroidissement.

Fabrication et raffinage du sucre par barbotage et émulsion de l'air atmosphérique chaud ou froid, par PRINCE, rep. par THIRION. — (Br. 328845. — 27 janvier. — 12 mai. — 21 juillet 1903.)
Objet du brevet. — Procédé d'évaporation, refroidissement et cristallisation des solutions de saccha-

rose soit naturelles, provenant de la canne à sucre, de la betterave, du sorgho ou de tout autre végétal, ou artificielles telles que les sirops de raffinage, par application en filets minces de formes d'émulsion, de l'air atmosphérique chaud ou froid, cet air étant susceptible d'être additionné d'un peu d'acide carbonique.

Nouveau procédé d'épuration des jus et sirops sucrés, par Société Agricole d'Exploitation des Etablissements Jaluzot et Cie, rep. par P. Nauhardt. — (Br. 330067. — 9 mars. — 18 juin. — 11 août 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à purifier les jus sucrés ou sirops au moyen de l'alumine à l'état naissant.

Description. — On ajoute à du jus sucré une quantité suffisante d'aluminate de baryum que l'on décompose au sein de la masse sucrée au moyen de l'acide sulfureux additionné en proportion convenable.

Procédé pour préparer les betteraves de manière à obtenir par un procédé quelconque un jus d'un haut degré de pureté, par Dziengelowski, rep. par Blétry. — (Br. 331717. — 4 mai. — 4 août. — 28 septembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que les plantes entières, autant que possible intactes sont chauffées successivement dans toute leur masse jusqu'à une température de 45 à 65° C. de préférence à 50-60° C. au moyen d'eau de solutions sucrées, jus de sucre, etc., tandis que le liquide de chauffage est maintenu en circulation continue à une température qui n'est supérieure que de 1 à 3° C. à celle jusqu'à laquelle on veut chauffer les betteraves, après quoi les betteraves sont réduites à la manière ordinaire et traitées d'après un procédé quelconque pour obtenir du jus de pureté élevée.

Procédé et appareil pour l'épuration des jus sucrés, par De Castro (Etats-Unis-d'Amérique), rep. par Brandon. — (Br. 332677. — 2 juin. — 31 août. — 4 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à amener la chaux en contact avec le liquide sucré en présence immédiate d'acide carbonique, grâce à quoi le carbonate est immédiatement formé à mesure que la chaux et le liquide viennent en contact, ce qui évite la formation de produits colorants, ou s'il s'en forme ils sont entraînés avec les impuretés.

Production de glucoses au moyen de la betterave, par Debayser, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333056. — 15 juin. — 10 septembre. — 14 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'obtenir du glucose au moyen de la betterave, sans séparation préalable du saccharose, et consistant à hydrolyser au moyen d'un acide les jus carbonatés et sulfités.

Procédé de diffusion, par Lewicki (Russie), rep. par Faber. — (Br. 333164. — 18 juin. — 14 septembre. — 17 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'antiseptiques dans la diffusion.

Procédé pour obtenir des jus de sucre de betterave à un degré de pureté élevé, par Friedrich (Allemagne), rep. par Mosenthal. — (Br. 333219. — 20 juin. — 15 septembre. — 19 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter de 0,002 à 0,004 % de formol à l'eau de diffusion et 0,025 à 0,05 aux tranches fraîches.

Procédé pour l'élimination des éléments constitutifs du sulfate de chaux dans ses solutions et particulièrement dans ces jus, sirops et autres produits de sucrerie et de raffinerie, par Weisberg, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 333539. — 2 juillet. — 24 septembre. — 27 novembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter la chaux par un sel de baryte de préférence le carbonate soluble à 1/15000 avec adjonction d'acide carbonique.

Procédé de fabrication de produits analogues au sucre de canne, par Winter, rep. par Faber. — (Br. 338813. — 13 juillet. — 8 octobre. — 4 décembre 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à terrer le sucre en cristaux avec une mince couche de sirop qui renferme, en plus du saccharose, du sucre interverti ou d'autre hexoses, les produits obtenus par caramélisation d'une solution de sucre interverti au moyen de la potasse de la chaux ou de tout autre alcali ou une terre alcaline. On obtient ainsi un sucre présentant la saveur du sucre de canne.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

Table générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1904 (*)

A

Acétate de sodium. — Préparation d'acétate de sodium, par Général Chemical Co, p. 34.

Acétone. — Préparation d'huiles d'acétones, par Karasiff, p. 70. — Production d'acétone au moyen d'acétates, par Wenghöffer, p. 87.

Acide acétique. — Obtention d'acide pyroligneux pur, par Gloch, p. 9. — Appareil pour la réduction de l'acide pyroligneux, par Brandt, p. 9. — Préparation d'acide acétique, par Behrens, p. 34. — Fabrication de l'acide acétique concentré, par Behrens, p. 43. — Production d'acide acétique concentré au moyen d'acétate de chaux et d'anhydride sulfureux, par A. et J. Berhens, p. 87.

Acide azotique. — Production d'acide nitrique, par Ostwald, p. 8. — Production d'anhydrides mixtes au moyen d'acide nitrique et d'acide acétique ou de ses homologues supérieurs, par Pictet, p. 3. — Fabrication de l'acide nitrique, par Pauling, p. 41. — Obtention de bioxyde d'azote et d'acide azotique, par Pauling, p. 44. — Production d'acide nitrique de haute concentration, par Valentinier et Schwarz. p. 81. — Production de bioxyde d'azote et d'acide azotique, par Pauling, p. 123. — Transformation de vapeurs nitreuses en acide azotique, par Eyde et Birkland, p. 125. — Préparation de l'acide nitrique, par Mills, p. 125. — Obtention d'anhydride nitreux et de nitrites, par F. F. B., p. 142.

Acide benzoïque. — Procédé pour chlorurer l'acide benzoïque, par Lossen, p. 87.

Acide carbonique. — Obtention d'acides organiques, d'hydrates de carbone et de matières albuminoïdes par l'électrolyse de l'acide carbonique, par Walther, p. 30. — Traitement des matières dissoutes ou en suspension dans un liquide par l'acide carbonique à chaud, par The Smethurst Furnace and Ore Treatment Co, p. 182. — Procédé pour éliminer l'acide carbonique des carbonates alcalins, par Dow-Chemical.

Acide chlorhydrique. — Production de silice, chlorure de silicium, acide chlorhydrique et alcalis caustiques, par Machalske, p. 84.

Acide chromique. — Obtention d'acide chromique au moyen de sels de chrome par voie électrolytique, par F. Darmstädter, p. 29.

Acide cyanhydrique. — Obtention d'acide cyanhydrique au moyen de composés ferrocyanés, par Feld, p. 5. — Production d'acide cyanhydrique au moyen de ferrocyanures, par Feld, p. 82. — Production d'acide cyanhydrique au moyen d'ammoniaque et d'hydrocarbures volatils avec emploi d'une substance de contact, par Woltereck, p. 122.

Acide ellagique. — Extraction de l'acide ellagique, par Chemische Fabrik, Dr A. Heinemann, p. 31.

Acide fluorhydrique. — Préparation de l'acide fluorhydrique, par Doremus, p. 125.

Acides gras. — Procédé pour transformer les acides gras non saturés ou leurs glycérides en composés saturés, par Herforder Maschinenfett und Œlfabrik, p. 5.

Acide hippurique. — Acide méthylène hippurique, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 84.

Acide lactique. — Production d'acide lactique pur, par Nelson Waite, p. 86.

Acides organiques. — Extraction des acides organiques contenus dans les résidus de mélasses, par Schrader, p. 5. — Production d'anhydrides et de chlorures d'acide carboxylés, par B. A. S. F., p. 76. — Acide acétylparacrésotinique, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 85. — Obtention de chlorures et d'anhydrides d'acides organiques, par B. A. S. F., p. 87. — Obtention d'acides organiques, par Zelinsky, p. 124.

Acide propiolique. — Ethers de l'acide hexylpropiolique, par Moureu, p. 85. — Ethers de l'acide amylpropiolique, par Moureu, p. 85. — Préparation d'homologues de l'acide propiolique, par Moureu, p. 85.

Acide salicylique. — Production d'acide parachlororthoamidosalicylique, par B. A. S. F., p. 32. — Production d'éthers alcoyloxyméthyliques de l'acide salicylique, par F. F. B., p. 32. — Acide biphénolmonocarbonique ou acide paraoxyphénylsalicylique, ses sels, ses dérivés et son procédé de fabrication, par Faure, p. 72. — Production de sels de l'acide acétylsalicylique, par Chemische Fabrik von Heyden. p. 83. — Préparation d'éthers de l'acide acétylsalicylique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 85.

Acide sulfureux. — Purification des gaz renfermant de l'acide sulfureux, par Kabe, p. 8.

Acide sulfurique. — Corps de contact pour la fabrication d'acide sulfurique, par B. A. S. F., p. 4. — Préparation d'acide et d'anhydride sulfurique par le procédé de contact, par M. Schrœder, p. 31. — Fabrication simultanée de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique ou d'anhydride sulfurique, par Masson, p. 43. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des procédés dits de contact, par Société anonyme La Métallurgie nouvelle, p. 46. — Fabrication de l'acide sulfurique, par Ferguson, p. 67. — Préparation de l'acide sulfurique avec l'anhydride sulfurique, par Bayerische Actiengesellschaft für Chemische und Landwirtschaftlischchemische Fabrikate, p. 68. — Fabrication de l'acide sulfurique à l'aide de sulfates alcalins, par Basset, p. 70. — Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb, par Del-

(*) Abréviations : A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

Place, p. 72. — Production et séparation simultanée de l'acide muriatique et de l'acide sulfurique par Consortium für Electrochemische Industrie, G. M. B. H., p 76. — Fabrication d'anhydride ou d'acide sulfurique, par F. M. L., p. 81. — Fabrication d'acide sulfurique au moyen de chambres de plomb, par Stinville, p. 81. — Procédé pour revivifier la masse de contact en platine employée dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, par B. A. S. F., p. 121. — Procédé pour éliminer l'acide sulfurique combiné, par Reisert, p. 121. — Production d'acide sulfurique, par Salom. p. 125. — Obtention d'acide sulfurique, par Stinville, p. 143.

Acier. — Fabrication de plaques ou de corps en fer et en acier revêtus de bronze d'aluminium, par Dunkelsbühler et Wachwitz, p. 12. — Procédé d'obtention d'acier, par W. B. Brookfield, p. 28 — Appareil pour la production de l'acier, par H. Johnson, p 29. — Acier, par R. A. Hadfield, p. 29. — Fourneau pour la production continue de l'acier, p. Surzycki, p. 30. — Electrométallurgie du fer et de l'acier, par H. Harmet, p. 30. — Carburation de l'acier, par Burton, p. 98.— Métallurgie de l'acier, par Fallot, p. 99.

Adhésifs. — Nouvel adhésif, par Ekman, p. 38 — Traitement du cuir pour l'obtention de colle, par Weiss, p. 86. — Colle, par Caséin Co. of América, p. 104. — Obtention d'une colle ou apprêt propre aux fils de chaîne des tissus, par Oliva, p. 129. — Fabrication de colle de gélatine, par Rheinische Patent Leim und Gelatine industrie, G. M. B. H., p. 134. — Colle de caséine perfectionnée, par Halle, p. 134. — Préparation d'une matière adhésive pouvant servir d'agglutinant, d'épaississant, etc., par Préaubert et Thulié, p. 135. — Fabrication des colles, par Schneider, p. 136. — Utilisation des lessives sulfitées, par Nettl, p 145. — Fabrication de colle végéto animale, par Kowachiche, p. 169, — Fabrication de colle végétale, par Virsreisel, p. 169.

Agar-agar. — Procédé permettant d'obtenir des dissolutions limpides d'agar-agar à haute teneur, par Mætschke, p. 135.

Air liquide. — Fabrication de l'air liquide, par Lournet, p. 73.

Albumine. — Procédé pour extraire les matières albuminoïdes contenues dans la viande, par Giantar et Forbes Ross, p. 38. — Obtention de matières albuminoïdes incolores et inodores au moyen de sang, avec emploi de peroxyde d'hydrogène, par Jolles, p. 38. — Procédé pour produire des combinaisons albumineuses solubles dans l'eau, par Bauer et Cie, p. 72. — Fabrication de substances décolorées contenant de l'albumine, par Actiengesellschaft für Chemische Industrie, p. 75.

Alcalis. — Production de la soude et de la potasse caustique, de chlore et de l'acide chlorhydrique par voie électrolytique, par Heibling, p. 68. — Fabrication économique des alcalis et de leurs carbonates à l'aide des sulfates alcalins, par Basset, p. 70.

Alcool. — Production d'alcool dénaturé par la fermentation, par Péreire et Guignard, p. 38. — Rectification de l'alcool, par von Schlichtegroll, p. 39. — Dénaturation de l'alcool, par Pick, p. 39. — Traitement de la tourbe, des lichens et des mousses pour la fabrication de la dextrine et de l'alcool, par Raynaud, p. 41. — Production d'esprit de vin, par Drapier et Dubois, p. 112. — Dénaturation de l'alcool, par Pick, p. 103. — Production d'alcool au moyen d'acétylène, par Société Jay, p. 121. — Fabrication de l'alcool, par Dromain, p. 133. — Dénaturation de l'alcool destiné aux opérations industrielles, par Hache, p. 133. — Obtention d'un degré de pureté plus élevé, c'est-à-dire d'un rendement plus élevé en alcool dans les fermentations alcooliques, dans lesquelles on emploie du malt, par Somlô, p. 133. — Carburation de l'alcool, par Hache, p. 136. — Production de spiritueux, par Sanguineti, p. 141. — Produit destiné à la dénaturation de l'alcool, par Verrieux, p. 170. — Epuration de liqueurs alcooliques brutes, par Nighton, p. 170. — Obtention industrielle de l'alcool absolu, par Sungé, p. 170. — Epuration des liquides alcooliques, par Verbièse et Darras, p. 170.

Alcool butylique. — Préparation d'alcool butylique tertiaire tribromé, par Aldrich, p. 137. — Préparation d'alcool butylique tertiaire halogéné, par Aldrich, p. 137.

Alcool isopropylique. — Préparation d'alcool trichloroisopropylique, par F. F. B., p. 34.

Aldéhyde. — Utilisation des sels de l'oxyde manganique pour oxydation et notamment pour la fabrication d'aldéhydes, de cétones et de quinones, par Lang, p. 41. — Fabrication de dérivés métalliques alcalins de la formaldéhyde, par Fœlsing, p. 48. — Fabrication d'aldéhyde, par Fœlsing. p 66. — Produits de condensation des nitramines aromatiques avec la formaldéhyde, par F. M. L., p. 138. — Nouveau composé dérivé de la formaldéhyde, par Chemische Fabrik auf Actien, p. 138.

Alliages. — Métal antifriction, par The Francis Eyre et Co, p. 13. — Alliage d'aluminium et son procédé de fabrication, par Coppée, p. 14. — Bronze manganèse aluminium, par Isabellen-Hütte, p. 96. — Production d'alliages de manganèse susceptibles d'être magnétisés, par Isabellen Hütte, p. 97. — Production d'alliages calcium-aluminium avec teneur élevée en calcium, par les établissements Poulenc frères et Meslans, p. 97. — Alliage pour introduire du phosphore, du manganèse et du carbone dans la fonte, en vue de la production d'acier au phosphore, par Stevenson et Marquard, p. 97. — Alliages d'aluminium, par Warrington et Co, p. 97. — Composition magnétique, par Hadfield, p. 98. — Alliage, par Kneppel, p. 126. — Alliage de sulfure d'aluminium, par Myagoro Onda, p. 126. — Alliages de fer et de cuivre, par Darling, p. 126. — Obtention d'alliages au four électrique, par Gin, p. 128. — Alliage, par Wheatley, p. 143.

Allumettes sans tête, par Christiensen, p. 103. — Masse inflammable pour allumettes, par Muir et Belle, p. 103. — Frabrication d'allumettes, par Ranesden et Hirst, p. 103.

Alumine. — Obtention d'alumine pure au moyen de bauxite par voie humide, par Hall, p. 4. — Réduction de l'alumine au moyen d'hydrocarbures, par Arvid Renterdahl, p. 6. — Fabrication de l'aluminium, par Rubel et Bernstein, p. 13. — Obtention d'alumine et de sous-produits, par Keogh, p. 31. — Fabrication de l'alumine anhydre, par Doremus, p. 69. — Production d'alumine et de sous-produits, par Keogh, p. 83. — Procédé pour recouvrir de différents métaux l'aluminium pur ou allié et pour le souder, par Bailli, p. 14. — Production de composés d'aluminium, par Spence et fils, p. 123. — Production électrolytique de l'aluminium, par Gin, p. 144.

Alun. — Obtention d'alum sodique cristallisé et non efflorescent, par Dumont, p. 5. — Traitement des aluns en vue de l'obtention de composés d'aluminium et de potassium, par Alvisi et Millosevich, p. 9. — Procédé chimique pour obtenir la séparation de l'alun des minerais d'alun, par Sociëta Romana Solfati, p. 67.

Amides. — Procédé pour diazoter les corps amidés difficilement diazotables, par Seidler, p. 86.

Amidon. — Production d'amidon soluble au moyen d'acides organiques volatils, par Blumer, p. 37. — Production d'amidon soluble, par Cross et Traquair, p. 37. — Fabrication d'amidon soluble, par Société Waterspoon, p. 73. — Obtention d'amidon soluble, par Meyer, p. 84. — Epuration des amidons et fécules, par Verley, p. 135. — Préparation d'amidon de pommes de terre, par Goldschmidt, Tajkowitz et Hasck, p. 141.

Amidophénol. — Production électrolytique d'amidophénol et de ses dérivés, par Darmstädter, p. 127.

Amines. — Production de bases aminées de la série grasse et de la série aromatique par réduction électrolytique,

par Horndsen, p. 80. — Fabrication d'amines aromatiques nitriques et halogénées, par Lesser, p. 44. — Préparation de bases des séries grasse et aromatique au moyen de la réduction électrolytique, par Kindsen, p. 74. — Production électrolytique d'amines de la série grasse, par F. M. L., p. 128.

Ammoniaque. — Production synthétique d'ammoniaque, par Woltereck, p. 8. — Obtention de dérivés de l'azote, par G. de Chalmot, p. 34. — Préparation d'ammoniac, par Woltereck, p. 48. — Préparation de formiate d'ammoniaque, par Schultins, p. 65. — Extraction de l'ammoniaque des gaz produits par la distillation riche, par Brunck, p. 68. — Préparation synthétique de l'ammoniaque, par Woltereck, p. 71. — Obtention continue d'ammoniaque des eaux perdues des villes, par Schilling et Kremer, p. 73. — Production synthétique d'ammoniaque, par Woltereck, p. 82. — Extraction continue d'ammoniaque des eaux résiduaires au moyen d'un courant de gaz chaud, par Kremer, p. 122.

Amygdaline. — Procédé pour accélérer la disparition de la saveur amère des graines contenant de l'amygdaline au moyen des ferments qu'elles renferment, par Lodholz, p. 140.

Anhydride sulfurique. — Production d'anhydride sulfurique au moyen de substances de contact, par Hölbling et Ditz, p. 6. — Production d'anhydride sulfurique, par Verein Chemischer Fabriken, p. 6. — Fabrication de l'anhydride sulfurique par voie catalytique, par Hölbling et Ditz, p. 46. — Appareil de contact pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, par Verein Chemischer Fabriken, p. 81. — Production d'anhydride sulfurique, par Rabe, p. 82. — Production d'anhydride sulfurique et d'acide sulfurique au moyen de substances de contact, par Hölbling et Ditz, p. 122. — Préparation d'anhydride sulfurique, par Lunge et Pollitt, p. 125.

Aniline. — Production d'aniline et de ses homologues au moyen de dérivés nitrés correspondants, par Kunz, p. 87.

Anodes. — Production d'électrodes composées, par P. Benda, p. 29. — Procédé pour augmenter la conductibilité de la masse active des électrodes composées, soit de la masse dépolarisante des éléments primitifs, par Grätzel, p. 94. — Production d'une masse active pour électrodes de plomb, par The Albion Battery Co, p. 95. — Electrodes pour accumulateurs, par Lennox et Michigan Storage Batterie Co, p. 128. — Fabrication d'électrodes dures et poreuses, par Porske et Wedekind, p. 144. — Anode, par Blackmann, p. 144.

Anthracène. — Epuration de l'anthracène brut, par Scholvien, p. 75.

Antimoine. — Obtention directe de l'oxyde blanc d'antimoine et de ses composés au moyen de minerais d'antimoine, par Plews, p. 11. — Extraction électrolytique de l'antimoine de ses minerais sulfurés, par Izart, p. 11. — Perfectionnements dans la fusion des minerais d'antimoine, par Cookson, p. 14.

Antipyrines. — Production de diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone et de diéthylamidodiméthylphénylpyrazolone, par F. M. L, p. 88.

Antiseptiques. — Nouveaux composés antiseptiques, par Page, p. 33. — Production d'objets de pansement antiseptique, par A. et L. Lumière, p. 33. — Production d'un antiseptique au moyen de savon à la potasse et d'aldéhyde formique, par Lysoform, p. 33.

Apprêts. — Nouveau procédé pour l'application de l'apprêt sur étoffes, par Béranger, p. 130.

Argent colloïdal. — Chromate d'argent colloïdal, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 84.

Argenture. — Procédé et produit nouveau pour argenter et réargenter les objets métalliques, par Schiele, p. 11. — Argenture et dorure sur fer, acier et autres métaux, par Schiele, p. 12.

Arsenic. — Procédé pour priver d'arsenic les fumées qui en contiennent, par Baggaley, p. 98.

Asphalte. — Production d'un asphalte résistant aux intempéries, par Kettert et Kollner, p. 91. — Production de plaques en asphalte, ciment et plâtre munies d'une couche d'asphalte qui permet de les séparer les unes des autres, par Rœhming, p. 92.

Azobenzène. — Production électrolytique d'azobenzène, par F. M. L. p. 29.

Azote. — Préparation de l'azote, par Gesellschaft für Linde's Eismachinen, p. 71. — Organismes fixant l'air atmosphérique, par Moore, p. 145.

B

Baryte. — Fabrication de carbonate de baryte, de la baryte et du bioxyde de baryum, par Hélouis, Mauclaire, Meyer, p. 73.

Bauxite. — Purification de la bauxite et autres oxydes d'aluminium impurs, par Hall, p. 81.

Benzène. — Production de benzène et isomères, par Nikiforoff, p. 137.

Beurre de coco. — Amélioration du beurre de coco, par Müller, p. 135.

Bichromate de potasse. — Procédé pour transformer la chromite en bichromate de potasse, par Chemische Griesheim Elektron, p. 122. — Production de bichromate de potasse, par Spence et fils, p. 124.

Blanc de plomb. — Production de carbonate basique de plomb, par Lampé et Preuss, p. 5. — Obtention du carbonate de plomb, céruse, par Union Lead et Oil Co, p. 44. — Procédé électrolytique pour la préparation du blanc de plomb, par OEttli, p. 48. — Fabrication du blanc de plomb, par Montgomery, p. 73. — Production de blanc de plomb au moyen de vapeurs qui se volatilisent dans la fabrication d'alcool et de levure pressée, par Munsche, p. 123. — Traitement des résidus provenant de la fabrication du blanc de plomb, par United Lead Co, p. 143.

Blanc de zinc. — Perfectionnement au traitement de l'acide épuisé provenant des ateliers de galvanisation ou de provenance analogue et à la fabrication du blanc de zinc et de l'oxyde ferrique, par Howard et Hadley, p. 42.

Blanchiment. — Procédé pour le nettoyage et le blanchiment des laines, par Regraffe et Poujol, p. 77. — Blanchiment du lin, du chanvre, du coton, du jute, de la ramie, de la paille, etc., par Jardin, p. 78.

Bois. — Appareil pour la distillation du bois, par Palmer, p. 9. — Obtention de pulpe de bois, par Viggo Drewsen, p. 9. — Procédé pour rendre les bois incombustibles, par Peddle, p. 136. — Procédé pour rendre le bois plus apte à absorber les couleurs, par Von Brenner, p. 136. — Préservation du bois, par Ferrel, p. 136. — Traitement du bois, par Lichtenberger, p. 145. — Traitement du bois, par Powell, p. 145. — Teinture du bois, par Brenner, p. 145. — Préservation des bois, par Litune, p. 145. — Procédé de conservation des bois, par Reschel, p. 169. — Procédé de séchage rapide du bois, par Société anonyme Le Trénaillage, p. 169. — Procédé pour séparer les nœuds des bois coupés, par Zellstoff Fabrik Waldhof, p. 169.

Boissons. — Production d'une boisson à base de malt et exempte d'alcool, par Lapp, p. 38. — Fabrication de bière sans alcool, par Lapp, p. 134.

Briquettes. — Aggloméré à base de charbon et de manganèse, par Becker, p. 63. — Briquettage de débris de combustibles au moyen de ciment, par Jonsbascheff, p. 102. — Production de briquettes résistant à l'humidité, par Trai-

ner, p. 102. — Briquettes de charbon, par Korning et The Briquette Coal Co, p. 103.

Brome. — Appareil pour l'obtention électrolytique de brome au moyen de lessives résiduaires qui en contiennent, par F. Mehus, p. 29. — Extraction du brome des saumures qui en renferment, par Dow Chemical Co, p. 31. — Procédé pour extraire le brome des lessives résiduaires, par Pemsel, p. 82. — Transformation du brome en bromures et bromates, par Dow Chemical Co, p. 143.

Bromures alcalins. — Production de dérivés bromés et iodés de métaux alcalins, par Deutsche-Solvay-werke, p. 4.

C

Caféine. — Production de dérivés acides de l'amidocaféine, par F. M. L., p. 33. — Production de caféine tétrachlorée, par Bœhringer, p. 89. — Aloxycaféine et procédé de préparation, par Bœhringer et fils, p. 140.

Calcium. — Extraction du calcium métallique, par Electrochemische Werke, p. 42. — Production électrolytique de calcium métallique, par Borchers, p. 97.

Caoutchouc. — Fabrication d'un caoutchouc synthétique dénommé gomme élastique industrielle, par Jasset, p. 48. — Vulcanisation à froid des objets en caoutchouc, par Vœgel, p. 92. — Production d'une feuille de caoutchouc sans couture, par Vereinigte Gummiwaren-Fabriken, p. 93. — Vulcanisation d'objets en caoutchouc, par Wittenberg, Bruck et Koch, p. 93. — Régénération du vieux caoutchouc et traitement du caoutchouc vulcanisé détérioré et de la gutta-percha, par Chautard et Kessler, p. 93. — Dévulcanisation du caoutchouc, par Duwez, p. 93. — Récupération du caoutchouc pur des objets en caoutchouc vulcanisé, par Laudin, p. 94. — Substance ressemblant au caoutchouc, par Dupont-Franklin, p. 94. — Extraction du caoutchouc, par Continental Rubber Co, p. 144.

Carbonates alcalins. — Fabrication de carbonate de potasse au moyen de carbonate double de potasse et de magnésie ; par Salzbergwerk Neu-Stassfurt, p. 7. — Traitement de la soude naturelle, par Naumann. p. 7. — Fabrication de carbonates alcalins, par Germain. p. 45. — Production de carbonate de soude, par Hansen, p. 83.

Carbonate de chaux. — Utilisation du carbonate de chaux qui s'obtient dans la récupération du soufre des résidus de de soude. par Mason, p. 8.

Carbonate de magnésie. — Procédé pour rendre stable le carbonate de magnésie cristallin qui se prête à la fabrication de potasse par le procédé à la magnésie, par Salzbergwerk Neu-Stassfurt, p. 5. — Fabrication de carbonate de magnésie, par Marsch, p. 7. — Fabrication de carbonate double de potasse et de magnésie, par Salzbergwerk Neu-Stassfurt. — Production de carbonate de magnésie hydratée et cristallin au moyen d'hydrate de magnésie, par Salzbergwerk Neu-Stassfurt, p. 7. — Fabrication de carbonate de magnésie, par Yung et Griffiths, p. 8. — Production de carbonate de magnésie trois fois hydraté, par Salzbergwerk Neu-Stassfurt, p. 81.

Carbonate de strontiane. — Obtention de carbonate de strontiane au moyen de résidus de strontiane, par Gaertner, p. 122.

Carbures. — Nouvelle méthode de préparation des carbures métalliques, par Basset et Germain, p. 42. — Fabrication de carbure de calcium, par Badoil et Seron, p. 70. — Fabrication des carbures des métaux alcalins et alcalino-terreux par l'alumino-thermie, par Hélouis, Mauclaire et Meyer, p, 73 — Traitement du carbure de calcium, par Union Carbide Co, p. 103. — Obtention de produits chimiques, par Griffin, p, 128. — Préparation du carbure de calcium, par Cowles, p. 128.

Caséine. — Solution de caséine, par Casein Company of America, p. 66. — Obtention de caséine exempte de graisse, par Eberhard, p. 84. — Obtention de caséine oxydée. par Casein Co of America, p. 85. — Composé de caséine, par Casein Co of America. p. 134. — Traitement de la caséine, par Dreyfus, p. 145. — Composition à base de caséïne, par Casein Co of America, p. 145. — Préparation de dissolutions limpides de caséine ; par Horn., p. 169.

Celluloïd. — Emploi d'une nouvelle substance comme succédané du camphre dans la fabrication du celluloïd, par Société anonyme l'Oyonnaxierme, p. 69. — Composition de caséine et cellulose semblable au celluloïd, par Casein Co of America, p. 84. — Production de celluloïd, par Goldsmith et The Britisch Xylonite Co, p. 92. — Production de celluloïd, par Franquet, p. 92. — Production de masses ayant les propriétés du celluloïd, par Zuhl et Eisemann, p. 93.

Cellulose. — Production d'une hydrocellulose contenant du soufre, par Stammer, p. 37. — Fabrication des éthers cellulosiques, par Little, Walker et Mork, p. 43. — Nouveau produit genre celluloïd à inflammabilité atténuée et son mode de fabrication, par Pillion, p. 44. — Préparation d'une pâte analogue au celluloïd, par Zühl, p. 44. — Préparation de la cellulose de bois à l'aide du chlore dégagé dans l'électrolyse des chlorures métalliques, par Kellner, p. 46. — Fabrication des combinaisons de cellulose façonnées, par Lederer, p. 67. — Procédé pour augmenter la résistance des fibres de cellulose. par Thiele, p. 104.

Cérium. — Procédé pour séparer le cérium d'avec les éléments qui l'accompagnent, par Drossbach, p. 7.

Chaux. — Traitement de la chaux, par Feely. p. 141.

Chloral. — Obtention d'un chloral polymérisé, par Erdmann, p. 31.

Chlorates. — Production des chlorates et perchlorates des métaux alcalins et alcalino-terreux, par Threefall et Wilson, p. 46. — Fabrication électrolytique des chlorates, par The National Electrolytic-Co. p. 95. — Production électrolytique de chlorates et de perchlorates alcalins, par Threefall et Wilson, p. 127.

Chlore. — Production électrolytique des composés oxygénés du chlore, par Electricitäts A. G. p. 46. — Production de chlore au moyen d'acide chlorhydrique et d'air, avec emploi de substances de contact, par Dieffenbach, p. 82. — Production de chlore au moyen d'acide chlorhydrique et d'air ou d'oxygène par Ditz et Margosches, p. 121.

Chlorure alcalin. — Extraction du chlorure de potassium des algues, par Balch, p. 84. — Electrolyse des chlorures alcalins, par Cuénod et Fournier, p. 95.

Chlorure de baryum. — Fabrication de chlorure de baryum, par Waldbauer, p. 9.

Chlorure de calcium. — Procédé d'utilisation du chlorure de calcium, par Basset, p. 43.

Chlorures de carbone. — Production de chlorures de carbone, par Machalske, p. 34. — Production de chlorures de carbone et de silice, par Maschalske. p. 83.

Chlorure de sulfuryle. — Production de chlorure de sulfuryle, par B. A. S. F., p. 3. — Procédé pour chlorurer au moyen de chlorure de sulfuryle, par Wohl, p. 87.

Chlorure de thionyle. — Production de chlorure de thionyle, par Chemische Griesheim Elektron, p. 4.

Chromate de potassium. — Désagrégation des minerais de fer chromé en vue de la préparation du chromate de potassium, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 74. — Transformation des chromates en bichromates avec production d'alcali, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 74.

Chrome. — Procédé d'extraction du chrome des minerais de ferrochrome, par Chemische Griesheim Elektron, p. 28. — Obtention du chrome, par Eaton. p. 126.

Ciment. — Production de ciment, par Gresly, p. 40. — Production de ciment, par Gogler, p. 63. — Production d'une masse à ciment à prise rapide, par Wilhelm, p. 63. — Production d'un ciment imperméable et ne se dilatant pas, par Bauchspiess, p. 63. — Production d'un mélange brut servant à la fabrication de ciment de Portland, par Jordan, p. 63. — Peinture spéciale pour ciment; dénommée « cimentol », par Brosseaud, p. 73. — Production de corps poreux en ciment, par Ochs, p. 91. — Production d'un ciment résistant à l'action de l'eau de mer au moyen de chaux, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, etc., par Krupp Grusonwerk, p. 91. — Production d'un mortier au moyen de chaux éteinte et d'argile calcinée en poudre, par Seifert, p. 91. — Production de ciment, par Geissler, p. 92. — Procédé pour conserver le béton de ciment préparé, par Magens, p. 92. — Production de ciment, par Passov, p. 92. — Production de ciment de Portland blanc, par Martin, p. 92. — Composition pour obturation complète et rapide d'ouvertures ou fuites accidentelles quelconques, par Porte, p. 133. — Obtention de ciment au moyen de scories, par Passow, p. 141. — Ciment à la magnésie, par Cappon. p. 142. — Ciment à la magnésie, par Bidtel, p. 141. — Ciment hydraulique, par Gresly, p. 141.

Clarifiant. — Nouvelle matière pour décolorer et clarifier les liquides organiques, par Clowes et Hatschek, p. 133. — Procédé de clarification, par Brunon et Rothé, p. 169.

Cobalt. — Extraction des métaux autres que le fer et le cuivre, et particulièrement du cobalt contenu dans les pyrites grillées ayant servi à la fabrication de l'acide sulfurique, par Taraud, Matheau et Lasne, p. 13.

Composés ignifuges. — Procédé pour rendre ininflammables les tissus ou autres matières, par manufacture d'impression de Malaunay, p. 77. — Procédé d'imprégnation ignifuge et antiputride du bois, par Beaulieu Marconnay, p. 169.

Composition à nettoyer. — Nouveau produit pour nettoyer et remettre à neuf les surfaces polies ou vernies de bois, pierre ou autres, par Wilding et Statt, p. 45. — Nouveau produit pour le nettoyage des métaux, cuivre, nickel, etc., par Lévy, p. 45. — Composition propre au nettoyage des surfaces et objets peints, vernis ou polis, par Screeton et Lloyd, p. 45. — Composition pour enlever la peinture et le vernis, par Beck, p. 94.

Conducteurs. — Production de conducteurs électriques, par Löwenthal, p. 96.

Conservation des aliments. — Procédé de préservation de la viande, par Ball, p. 128. — Conservation des œufs, par Tweedale, p. 134. — Déshydratation par un agent absorbant de tous produits ou matières congelées dans le vide, par Morel, p. 134. — Conservation des matières alimentaires, par Mousson et Montupet, p. 134. — Conservation des œufs, par Jorgensen, p. 134. — Conservation des substances organiques, par Tarichos Syndicate Ld., p. 135. — Procédé pour conserver la viande, par Emmerich's Fleischkonservirungs, G. M. B. H., p. 135. — Conservation de la viande et autres substances alimentaires, par Compagnie Française pour le développement du commerce d'alimentation, p. 135. — Conservation de viande, par Schad, p. 135. — Conservation du lait, par Oliviero, p. 136.

Corps gras. — Purification de corps gras, en particulier d'huile de noix de coco, par Frésénius, p. 100. — Procédé pour éliminer les portions huileuses des corps gras et des cires, par Breda, p. 100. — Dédoublement des éthers gras en acides gras et alcools, par Vereinigte chemische, A. G., p. 100. — Obtention de corps gras et d'engrais au moyen de matières fécales, par Heinemann, p. 100. — Obtention d'un produit ressemblant à du suif au moyen de graisse de poisson ou de baleine, par Sandberg, p. 101. — Obtention de corps gras, par Liebreich, p. 101. — Traitement des corps gras et obtention de glycérine, par Liebreich, p. 101, — Obtention d'une substance grasse, par Liebreich. p. 101. — Récupération de la graisse de laine, par Sweet, p. 142. — Obtention d'acides gras, par Vereinigte Chemische Werke Actien Gesellschaft. p. 142.

Cotarnine. — Phtalate de cotarnine, par Knoll et Cie, p. 34.

Couleurs. — Procédé pour obtenir un blanc destiné à remplacer le blanc de céruse et le blanc de zinc, par Guérinet Meynet, p. 41. — Application à la peinture des sels de zinc, oxyde, oxysulfure et sulfure extraits directement par précipitation de minerai de zinc, par Compagnie des mines d'Arrigas, p. 44. — Fabrication du blanc de zinc et de matières colorantes nouvelles à base d'oxyde de zinc, par Salguer, p. 47. — Couleur et son procédé de fabrication, par Armbruster et Morton, p. 66. — Couleur et son procédé de fabrication, par Armbruster et Morton, p. 67. — Perfectionnements dans la fabrication des couleurs, par Armbruster et Morton. p. 67. — Couleur économique à base de chlorite, par Lapouchkine Demidoff, p. 67. Perfectionnement dans la fabrication des couleurs, par Hardingham, p. 67. — Procédé de fabrication de couleur, par Armbruster et Morton. p. 67. — Fabrication de couleurs. par Armbruster et Morton, p. 70.

Cryolithe. — Traitement de la cryolithe par la vapeur d'eau, par Doremus, p. 4.

Cuivre. — Traitement des minerais de cuivre, par Westinghouse, p. 10. — Procédé à durcir ou tremper le cuivre, par Renstrom, p. 11. — Fabrication de plaques ou de corps en cuivre recouverts de bronze d'aluminium, par Dunkelsbühler et Wachwitz, p. 12. — Réduction de mattes de cuivre ou cuivre affiné, par Mitchell, p. 13. — Utilisation des scories de cuivre contenant du zinc, par Brünges, p. 13. — Elimination des métaux, par The Ajax Métal Co, p. 13. — Procédé et appareils perfectionnés pour l'extraction du cuivre de son minerai, par Von Gernet Copper Ld., p. 15. — Traitement des minerais de cuivre, par J. Herman, p. 28. — Séparation de l'arsenic et de l'antimoine dans le cuivre, par Stone, p. 98. — Traitement des mattes cuivreuses, par Baggaley, p. 98. — Raffinage du cuivre, par Baggaley, p. 98. — Traitement des minerais de cuivre, par Acken, p. 99. — Traitement des minerais de cuivre, par Rider, p. 126. — Traitement des minerais de cuivre, par Porter, p. 126. — Réduction des minerais de cuivre, par Clarke, p. 126. — Extraction du cuivre des mélanges qui en renferment, par Le Sueur, p. 126. — Extraction électrolytique du cuivre et du zinc de leurs minerais, par Laszczynsky, p. 128.

Cyanamides. — Obtention de cyanamides métalliques, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 4. — Production de sels de cyanamide, par Cyanid Gesellschaft, p. 87. — Production de cyanamide alcalin, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 121. — Production de cyanamidure de calcium, par Cyanid-Gesellschaft. p. 122. — Obtention de sels de cyanamides, par Cyanid Gesellschaft, p. 128.

Cyanures. — Procédé pour extraire le cyanogène et l'acide cyanhydrique des gaz qui en contiennent, par Feld, p. 5. — Traitement des gaz qui se dégagent lors de la fabrication du sulfate d'ammoniaque en vue de l'obtention de composés cyanogénés (ferrocyanures, etc.) par Godwin et Keil. p. 8. — Traitement des solutions de cyanure ayant servi au traitement des minerais, par Baker et Burwell, p. 28. — Fabrication de l'acide cyanhydrique et des cyanures au moyen de sulfocyanures, par Tcherniac, p. 67. — Préparation des cyanures, par Grossmann, p. 69. — Fabrication d'acide cyanhydrique et de cyanures métalliques, par Woltereck, p. 70. — Fabrication de l'acide cyanhydrique et des cyanures, par Paul, p. 75. — Production de cyanures au moyen de gaz contenant de l'oxy-

gène et de l'azote à côté d'acide cyanhydrique, par Tcherniac, p. 82. — Obtention d'acide cyanhydrique et de cyanures, par Paul, p. 84. — Obtention d'acide cyanhydrique et de cyanures, par Tcherniac, p. 84. — Obtention de cyanures, par Danckwardt, p. 84. — Obtention directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon, par Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt, p. 121. — Production de cyanures. par The ampère Electro Chemical Co, p. 122. — Production directe de cyanures alcalins au moyen de métaux alcalins, d'ammoniaque et de charbon, par Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, p. 122. — Appareil pour la fabrication des cyanures, par Kendall, p. 137.

D

Dérivés nitrés. — Réduction de composés aromatiques nitrosés ou nitrés déterminant la production d'oxyde ferreux, par Vidal, p. 72. Fabrication d'anhydride azoteux et de sels d'acide azoteux, par F. F. B., p. 75. — Production électrolytique d'oxyde d'azote, par Siemens et Halske, A. G , p. 76. — Production de composés azotés, en particulier, de composés cyanogénés au moyen d'azote atmosphérique, de charbon et d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux, par Mehner, p. 122. — Obtention de bioxyde d'azote et d'acide nitrique, par Pauling, p. 125. — Appareil électrique pour l'obtention de composés azotés, par Von Kowalski et Moscicki, p. 128. — Réduction des dérivés nitrés, par Bœhringer et fils, p. 138.

Désinfectant. — Désinfectant, par R. G. Groppler, p. 24. — Désinfectant à base d'acétylène, par Choulet, p. 104.

Dextrine. — Production de dextrine, par Reynaud, p. 141.

E

Eau oxygénée. — Préparation d'un tissu qui étant humecté d'eau ou appliqué sur une surface humide dégage de l'eau oxygénée, par Frenckel, p. 79.

Electrolyse. — Décomposition électrolytique des sels alcalins, par Wildermann, p. 43. — Procédé d'électrolyse de l'eau, par Mason, Mac Carthy et Beebe, p. 74. — Cellule électrolytique avec électrode en aluminium, par Grisson et Cie, p. 95. — Procédé pour électrolyser des solutions de sels alcalins avec emploi de mercure comme cathode, par Gurwitch, p. 95. — Procédés et appareils électrolytiques, par Hannon, p. 96.

Emeri. — Fabrication d'émeri artificiel, par Garon, p. 71.

Enduits. — Perfectionnements aux compositions de caséine pour peinture, enduits et autres usages analogues, par Hatmacker, p. 43. — Procédé pour employer à l'état de masse liquide ou plastique l'amiante ou le mica, pour Grube, Waitz Nachfolger, p. 44. — Composition destinée à remplacer le blanc de zinc et la céruse dans la préparation des peintures, par Gendre, p. 75. — Production d'un enduit protecteur contenant du soufre et composé d'huile siccative et de résine, par Spatz et Cie, p. 93. — Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les objets conducteurs ou pour transporter les métaux au moyen de l'arc électrique, par Fabrique Bremer, p. 95. — Procédé pour recouvrir d'un enduit métallique les tissus non métalliques par voie galvanique, par Daly, p. 95. — Production d'enduits métalliques radioactif, par Fabrik chemischer Præparate de R. Stahmer, p. 96. — Composition pour isoler et imperméabiliser, par Société anonyme Le Carbone, p. 104. Métallisation des matières fibreuses, par Forster, p. 130. — Procédé pour munir des fils et tissus de tous genres d'une couche métallique ou à reflets métalliques, par Leuscher, p 131. — Enduit pour couvertures imperméables ou piélots, par Peters et Sheperd, p. 131. — Composition, par Ellis, p. 143. — Composition pour faire les joints hermétiques des boites de conserves et dans certains cas, pour revêtir l'intérieur desdites boites, par Le Goupil, p. 169.

Erbutine. — Monobenzoylocrbutine, par Vilmar, p 137.

Etain. — Extraction électrolytique de l'étain des déchets de fer blanc et obtention d'acide nitrique comme produit accessoire, par Hemingway, p. 30. — Lixiviation des scories d'étain moulues, par Electrochemische Fabrik Kempen s/R, p. 82. — Récupération de l'étain et du zinc des débris métalliques, par Wirtz, p. 98. — Extraction d'étain par électrolyse, par Quintaine, p. 128.

Etamage. — Procédé pour plombage et étamage de la fonte de fer sans polissage préalable, par Bertrand, p. 15.

Ether. — Fabrication de l'éther, par Meyer, p. 85.

Explosifs. — Fabrication des explosifs, par Quinby, Sharps et Greger, p. 16. — Nouvelles charges pour amorces et capsules fulminantes de toute nature, par Westfälisch Anhaltische Sprengstoff., A. G., p. 16. — Nouveaux explosifs à force brisante élevée, par Escalès, p. 16. — Procédé pour augmenter la stabilité des explosifs de sûreté, par Schachtbeck, p. 16. — Explosif destiné à remplacer le fulminate de mercure, par Société Nobel, p. 16. — Fabrication des explosifs, par Callenberg, p. 16. — Fabrication des explosifs nitrés, par Hough, p. 16. — Nouvel explosif et son procédé de fabrication, par Bichet, p. 16. — Nouvel explosif, par Luciani, p. 16. — Explosif de sûreté, par Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff. A. G., p. 63. — Mélange pour explosif donnant une forte fumée, par Schon, p. 64. — Perfectionnements à la fabrication des explosifs, par Jones, p. 64. — Explosif, par Schachtebeck, p. 64. — Obtention de produits nitrés au moyen de résidus de pétrole, par Edeleanu et Filiti. p. 64. — Explosif, par Rodriewitch, p. 64. — Procédé pour retarder ou empêcher la déflagration de la cellule nitrée et l'inflammation de ses composés, par Noguès et Proveux, p. 76. — Poudre chloratée, par Spore, p. 99. — Pyroxyline gélatinisée, par Schüpphans, p. 99. — Dérivé nitré, par Edeleanu et Filiti, p. 99. — Poudre sans fumée, par Maxim., p. 99.

F

Farine. — Production de farine alimentaire au moyen de levure et d'amidon, par Müller, p. 38. — Traitement de la farine pour la purifier et en augmenter les propriétés nutritives, par Alsop., p. 136. — Traitement de la farine, par Alsop, p. 142.

Fer. — Production de fer au four électrique, par Harmet, p. 96.

Fer blanc. — Fabrication de tubes et plaques de fer blanc, par Stevenson et Marquard, p. 15.

Fermentation. — Fermentation des mélasses de betteraves et de toutes les matières amylacées de même que la préparation de levures pressées, par Effront, p. 133. — Procédé de brassage pour du malt des grains bruts et leurs dérivés décomposés en gruau, farine et bâles, par Kubessa, p. 170. — Procédé de ramollissement des grains, par Lapp. p. 176.

Ferrocyanures. — Obtention des composés ferrocyanogénés, par Davis, p. 123.

Ferro-silicium. — Production de ferro-silicium avec obtention concomitante d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, par Gin, p. 96.

Fibres textiles. — Procédé de dégommage des fibres de ramie, de china-grass des différentes espèces d'agavé (aloès sizal, etc.) et de tout autres fibres textiles susceptibles d'être traitées par le dit procédé, par Brumaire et Diss., p. 77. — Lessive de décoction pour préparer de la cellulose et pour traiter les fibres difficiles à blanchir, par Braun, p. 130. — Traitement du lin, produit nouveau en résultant, par Mudge, p. 132. — Procédé pour transformer l'osier en longues fibres utilisables en filature et en une matière servant au tannage, par Von Ordody, p. 132. — Procédé pour huiler et apprêter les fibres textiles et les étoffes, par Carmichael, p. 144.

Fixatif. — Production d'un fixatif, par Micheli et Cie, p. 93.

Fluorures. — Préparation de fluorures et de silicates, par Mills, p. 125.

Fourneau électrique. — Fourneau électrique, par Franklin, p. 30.

G

Galvanoplastie. — Traitement préalable des objets métalliques pour la reproduction galvanoplastique dans des électrolytes chauds, par Langebein et Cie, p. 95.

Gaz. — Production d'un gaz d'éclairage et de chauffage, par Riepe, p. 102. — Production d'un gaz permanent au moyen d'air et d'hydrocarbures gazéifiés par une flamme nue, par Colborn, p. 102. — Production de gaz d'éclairage et de chauffage, par Pampe, p. 102. — Procédé pour éliminer l'hydrogène sulfuré contenu dans les gaz, avec obtention concomitante de soufre, par Burschall, p. 102. — Carburation d'un gaz, par Frankfurter Gasglühlichtfabrik, p. 102. — Production de gaz de chauffage et d'éclairage, par Riepe, p. 102. — Préparation de gaz riche en méthane, par Elworthy, p. 103. — Production de gaz et d'ammoniaque, par Mond, p. 103. — Production de gaz, par Lumnis, p. 103. — Purification du gaz, par Guldlin, p. 103.

Gaz à l'eau. — Production continue de gaz à l'eau, par Clauss, p. 102. — Production de gaz à l'eau au moyen d'un régénérateur intercalé entre deux générateurs, par Watergas Maatschappij-System, Dr Kramers, p. 102.

Gélatine. — Nouveau mode d'application de la gélatine sur tissus et produits qui en dérivent, par Renard, p. 78. — Obtention d'un produit gélatineux insoluble, par Casein C° of América, p. 85.

Gélatose. — Production de dérivés argentiques solubles de la gélatose, par F. M. L., p. 89.

Glace. — Procédé pour obtenir de la glace limpide, par Osenbrück, p. 81.

Glucose. — Obtention de glucose, par Roth, p. 99.

Glycocolle. — Procédé pour séparer le glycocolle et ses homologues d'avec les substances inorganiques, par F. M. L., p. 5.

Goudrons. — Procédé pour séparer les phénols contenus dans le goudron minéral de ses éléments constitutifs au moyen de la chaux, par Chemische Fabrik Ladenburg, p. 74. — Préparation d'un produit de condensation obtenu au moyen du goudron végétal et de formaldéhyde, par Lingner, p. 77. — Production d'une masse au moyen de goudron et de matériaux de remplissage, par Rubitschung, p. 91. — Production de corps solides au moyen de goudron et de matériaux de remplissage, par Rubitschung, p. 91.

Graisse de laine. — Procédé pour récupérer les dissolvants employés pour dégraisser la laine, par Maertens, p. 100.

Graphite. — Traitement du graphite par l'eau et le pétrole, par Glagner, p. 72. — Purification du graphite, par Glagner, p. 103.

H

Huiles. — Procédé pour rendre inodores les huiles de goudron et les huiles minérales, par Rütgers Werke A. G., p. 90 — Traitement des huiles, graisses, etc., par Weigang, p. 100. — Traitement des huiles, par Amend, p. 101. — Purification des huiles, par Fleming, p. 142.

Huile de ricin. — Purification de l'huile de ricin, par Mafert, p. 100.

Huiles essentielles. — Production d'huiles essentielles faciles à émulsionner et solubles dans l'eau, par Gesellschaft zur Verwerthung der Bolegschen wasserlöslichen Minéralöle und Kohlenwassersttoffe, p. 90.

Hydrates alcalins. — Obtention d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux, par Harrison Brothers et C°, p. 96.

Hydrate de baryum. — Fabrication de l'hydrate de baryum, par Societa industriale électrochemica di Pont-Saint-Martin, p. 42.

Hydrates de carbone. — Procédé pour préparer des solutions concentrées d'hydrates de carbone au moyen d'oxyde de cuivre ammoniacal ou d'oxyde de nickel, par Langhaus, p. 37. — Production de produits solubles au moyen de substances amylacées, par Uschworth, p. 37. — Solubilisation des hydrates de carbone, par Boidin, p. 76.

Hydrate de chrome. — Obtention d'hydrates de chrome et de zinc, par The Roberts Battery C°, p. 8.

Hydrazine. — Procédé pour produire l'hydrazine et ses dérivés, par Schistakoff, p. 66.

Hydrocarbures. — Production d'hydrocarbures à teneur élevée en soufre au moyen d'hydrocarbures non saturés obtenus par la distillation sèche avec des terres alcalines des résidus goudronneux, acides, par Bengough, p. 3. — Hydrocarbure sulfoiodé, par Stephenson, p. 137.

Hydrogène. — Fabrication de l'hydrogène au moyen des dérivés du calcium, par Jaubert, p. 47.

Hydrosulfites. — Production d'hydrosulfite de zinc solide et peu soluble dans l'eau, par F. M. L., p. 3. — Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides, par B. A. S. F., p. 3 et 4. — Production d'hydrosulfites, par Spence et Knecht, p. 5. — Obtention des sels de l'acide hydrosulfureux à l'état solide, par B. A. S. F., p. 81. — Production d'hydrosulfites solides, par F. M. L., p. 82. — Production d'hydrosulfites alcalins, par B. A. S. F., p. 121. — Hydrosulfite stable, p. B. A. S. F., p. 125.

Hydroxylamine. — Production électrolytique d'hydroxylamine, par Bœhringer et fils, p. 29. — Fabrication de l'hydroxylamine par voie électrolytique avec production simultanée de chlore, par C. P. C. A., p. 41.

Hypochlorites. — Procédé pour la production électrolytique de composés oxygénés, de chlore, et notamment d'hypochlorites, par Electricitäts A. G., p. 29. — Obtention de produits décolorants, par M. Ruthenburg, p. 30. — Fabrication des hypochlorites, par Couroy, Shores et The United Alkali C°, p. 71. — Production d'une masse solide à base d'hypochlorite, par Bullier et Maquenne, p 82.

I

Imperméabilisation. — Imperméabilisation des étoffes, par The Oriental Waterproof Syndicate, p. 9. — Imperméabilisation des tissus, par Mullers-Jacob, p. 31. — Poudre pour

'mperméabiliser les tissus, par Schrœder, p. 78. — Production d'une matière imperméable au moyen de laine, par Kingscote, p. 94. — Procédé pour rendre imperméables les étoffes tout en leur laissant la propriété de laisser passer l'air et la sueur, par Bolom, p. 104. — Produit et machine pour imperméabiliser les étoffes, tissus, fils, cordes, ficelles, etc., par Wright-Poulson, p. 130. — Procédé pour imperméabiliser et ignifuger les tissus et papiers, par Garin, p. 133. — Imperméabilisation et coloration du papier et du carton, par Ruch, p. 133.

Incandescence. — Production de corps à incandescence, par Einwaechter, p. 101. — Corps lumineux pour lumière électrique, par Sander, p. 101.

Insecticides. — Nouvel insecticide, par Bachmann, p. 137. — Préparation d'une bouillie anticryptogamtque à base de sulfate de cuivre, de carbonate de sodium et de sulfate de chaux, par Petit, p. 170. — Verdet adhérent pour le traitement des maladies des plantes, par Simond et Cie, a, 170. — Agent de destruction du phylloxera, par Seak et Schünemann, p. 171. — Bouillie insecticide à base d'aloës. par Calvet-Pinet. p. 171. — Poudre pour la destruction des plantes nuisibles, par Matheron, p. 171.

Iodure mercureux. — Iodure mercureux soluble, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 31.

Isolants. — Production d'une masse isolatrice, par Kararesdine, p. 95. — Production de masses isolatrices pour usage électrochimique, par Siemens et Halske, p. 95. — Substance isolante, par Pratt, p. 96. — Substance isolante, par Jung et Kittel, p. 96.

L

Lactate d'antimoine. — Production de lactates d'antimoine et de métaux alcalins ou alcalino-terreux, par Actiengesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik, p. 121.

Lait. — Mélange susceptible de produire du lait artificiel, par Hall, p. 84. — Traitement du lait, par Gaulin, p. 136.

Lécithine. — Traitement du jaune d'œuf par l'acétone pour en préparer une substance alimentaire contenant de la lécithine et du fer organique, par Lavis, p. 136.

Lessives. — Lessive à l'extrait concentré de cendres végétales, par Ranouille, p. 72. — Obtention de lessives caustiques concentrées, soude caustique, chlore et ses dérivés par l'électrolyse du chlorure de sodium, par Escriva de Romani, p. 73. — Lessive devant servir aux industries cotonnières et au blanchissage du linge, par Ogier, p. 74. — Nouvelle lessive, par Jaubert, p. 79.

Levures. — Levain, par Patten, p. 38. — Levain, par Hatmaker, p. 38. — Procédé pour séparer le protoplasma de la levure, par Buchner et Gruber, p. 39. — Traitement de la levure, par Davies et Wilding, p. 39.

Liège. — Nouvelle substance destinée à remplacer le liège et le bois de liège et procédé pour la fabrication de cette substance, par Smith Marrison-Schindler, p. 46. — Fabrication de tissu de liège, par Philipp's et de Troussures, p. 132.

Linoléum. — Succédané du Linoléum, par Clausen, p. 129.

Lithopone. — Fabrication de lithopone résistant aux intempéries et à la lumière, par Chemische Fabrik Marienhutte, p. 75.

Lubrifiant. — Production d'un lubrifiant pour cylindres à vapeur, par Fincke, p. 100. — Production d'un lubrifiant, par Domus, p. 100. — Lubrifiant, par Smith, p. 101.

M

Maïs. — Extraction des matières albuminoïdes du maïs, par Donard et Labbé, p. 86.

Manganèse. — Traitement électrométallurgique des minerais silicatés de manganèse, par Gin, p. 15.

Mannite. — Production de mannite au moyen de glucose, par O. Brien Gunn, p. 37.

Margarine. — Préparation de la margarine, par Hollandische Margarine Werke Jurgens et Prinzen G. M. B. H., p. 135.

Masses catalytiques. — Procédé pour rendre leur activité aux masses catalytiques platinisées, par B. A. S. F., p. 43.

Masses filtrantes. — Production de plaques poreuses en plâtre pour filtres, par Schäffer, Frank et Marckwald, p. 92. — Perfectionnements aux matières filtrantes, par Société Le Carbone, p. 136.

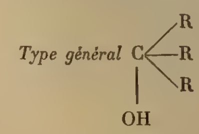
Masses plastiques. — Masse plastique, par F. F. B., p. 9. — Obtention de masses plastiques, par Luft, p. 38. — Production de masses ayant la consistance de la corne, par Lederer, p. 93. — Production d'une masse plastique et imperméable qui se prête à l'imperméabilisation des tissus, par Hansel frères, p. 93.

Mastic. — Mastic séchant rapidement et remplaçant la couche de peinture de fond, par Senft, p. 93.

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

Classe I. — *Colorants de triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane*, etc.



Préparation de colorants dérivés du triphénylméthane au moyen de diméthyl et diéthylparatoluidine, par Manufacture Lyonnaise, p. 17. — Nouveaux colorants dérivés du diphénylnaphtylméthane, par Manufacture Lyonnaise, p. 18. — Nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par F. F. B., p. 22. — Colorants du diphénylnaphtylméthane, par Cassella, p. 114. — Colorants bleus de la série du diphénylnaphtylméthane, par Marou, p. 147. — Colorants de la série du triphénylméthane au moyen de diméthyl et de diéthyl-p-toluidine, par Cassella, p. 147. — Colorants basiques rouges du triphénylméthane, par F. F. B., p. 147. — Nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, par F. F. B., p. 157. — Colorants basiques, par Geigy, p. 157. — Nouveaux colorants basiques, par Fabriques Bâloises, p. 157.

Classe II. — *Groupe des phtaléines.*

Préparation de dérivés tétrabromés de la β-nitrofluorescéine, par Kalle, p. 54. — Préparation de rhodamines de nuance jaunâtre et dérivant de rhodamines tétraalcoylées, par C. P. C. A., p. 108. — Préparation des éthers des dialkylrhodamines, par F. M. L., p. 114.

Classe III. — *Couleurs azoïques.*

Fabrication de colorants azoïques dérivés des chloronitro-amidonaphtols, par Sandoz, p. 17. — Préparation de laques rouges, par A. G. A. F., p. 17. — Production de laques rouges, par A. G. A. F., p. 18. — Production d'un colorant monoazoïque sur mordant, par A. G. A. F., p. 18. — Nouvelle matière colorante, par F. F. B., p. 19. — Nouvelles matières colorantes disazoïques primaires teignant directement la laine en noir, par Œsinger et Cie, p. 19. — Fabrication de matières colorantes substantives secondaires en partant des éthers dialcooliques de la monoacétyl-p-diamidohydroquinone, par C. P. C. A., p. 19. — Matières colorantes monoazoïques sur mordants, par A. G. A. F., p. 20. — Matières colorantes disazoïques primaires, par Kalle, p. 20. — Colorants monoazoïques destinés spécialement à la préparation de laques rouges, par A. G. A. F., p. 21. — Nouveaux colorants monoazoïques pour laines, par Société pour l'Industrie chimique, p. 22. — Préparation de nouvelles matières premières et de nouveaux colorants azoïques, par Nutto Hold et Ruegg, p. 23. — Matière colorante azoïque rouge, par F. M. L., p. 25 — Matière colorante azoïque brun rouge, par B. A. S. F., p. 25. — Matière colorante azoïque violet rouge, par F. M. L., p. 26. — Préparation d'une matière colorante azoïque bleue, par F. M. L., p. 26. — Matière colorante azoïque rouge, par F. M. L., p. 26. — Matière colorante azoïque rouge, par A. G. A. F., p. 26. — Matières colorantes disazoïques, par K. Œhler, p. 26. — Colorants disazoïques dérivés de la m-diamidodiphénylamine, par F. F. B., p. 56. — Préparation de disazoïques primaires renfermant la m-phénylènediamine en position intermédiaire, par Kalle, p. 56. — Préparation de monoazoïques pour mordants dérivés de l'acide 4-chloro-2-amido-phénol-6-sulfonique, par F. M. L., p. 56. — Colorants substantifs dérivés des pyrazolones de la série naphtalique, par F. F. B., p. 56. — Préparation d'un polyazoïque noir pour coton, par Dahl, p. 57. — Préparation d'un azoïque brun sur fibre, par Kircheisen, p. 57. — Préparation d'un monoazoïque pour laque dérivé du 3-amido-5-nitro-4-crésol, par F. F. B., p. 57. — Colorants disazoïques secondaires substantifs dérivés des éthers dialkylés des diamido-hydroquinones, par F. M. L., p. 57. — Colorants o-oxy-azoïques au moyen de la 1, 2, 4-trichloro-3-aniline-5-sulfonique, par B. A. S. F., p. 57. — Colorants azimidoazoïques dérivés de l'acide 1,8-naphtylènediamine-4-sulfonique, par Cassella, p. 58. — Procédé pour développer les azoïques dérivés des colorants « oxamines », par B. A. S. F., p. 58. — Préparation de monoazoïques pour laine dérivés des indols ou de leurs acides sulfoniques, par F. F. B., p. 58. — Colorants disazoïques substantifs dérivés de l'éther diméthylique de la p-diamidohydroquinone, par B. A. S. F., p. 58. — Préparation d'un disazoïque mixte, par Dahl, p. 58. — Préparation d'un monoazoïque pour laine dérivé de l'acide picramique, par Dahl, p. 58. — Colorants azoïques dérivés de l'acide 1,8-azimidonaphtaline-4-sulfonique, par F. M. L., p. 58. — Matières colorantes azoïques, par F. M. L., p. 62. — Matière colorante disazoïque, par B. A. S. F., p. 62. — Matière colorante monoazoïque, par A. G. A. F., p. 62. — Matière colorante trisazoïque, par F. F. B., p. 62. — Production d'acides amidoalphylazimidonaphtolsulfoniques et de matières colorantes qui en résultent, par Société pour l'industrie chimique, p. 105. — Procédé pour la fabrication de nouveaux dérivés du phénol et de matières colorantes insolubles dans l'eau qui en dérivent, par C. P. C. A., p. 105. — Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par F. F. B., p. 106. — Fabrication de laques rouge bleu et solides à l'eau, par C. P. C. A., p. 107. — Matière colorante orange rouge, par C. P. C. A., p. 107. — Nouveaux dérivés du benzène et leur transformation en matière colorante rouge, par C. P. C. A., p. 107. — Fabrication de matières colorantes à mordants, par Œhler, p. 108. — Colorant azoïque violet, par C. P. C. A., p. 108. — Matières colorantes azoïques en partant de l'acide 1 : 8-amidonaphtolsulfonique, par C. P. C. A., p. 109. — Matière colorante monoazoïque bleu pur pour laine, par C. P. C. A., p. 109. — Préparation de laques nouvelles, par F. F. B., p. 109. — Nouvelles matières colorantes allant du jaune foncé au brun foncé, par Société anonyme de Saint-Denis, p. 109. — Production d'un acide acétyldiamidophénolsulfonique et d'un colorant noir bleuâtre pour laine, susceptible d'être chromaté, qui en dérive, par Manufacture Lyonnaise, p. 110. — Production de colorants polyazoïques au moyen de l'acide 2 : 4 : 8-naphtylaminedisulfonique, par Manufacture Lyonnaise, p. 111. — Nouveaux dérivés aminothioalphylés et nouveaux colorants azoïques sulfurés qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, p. 111. — Matières colorantes substantives tétrazoïques, par Société pour l'Industrie chimique, p. 111. — Colorants tétrazoïques teignant du violet au bleu, dérivés de l'acide amidonaphtoldisulfonique (2 : 5 ; 1 : 7), par Société pour l'Industrie chimique, p. 112. — Production de nouveaux colorants azoïques et production de laques à l'aide de ces colorants, par F. F. B., p. 112. — Colorants monoazoïques, par B. A. S. F., p. 112. — Colorants azoïques, par F. M. L., p. 115. — Colorants polyazoïques, par A. G. A. F., p. 115. — Colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 115. — Colorants disazoïques secondaires dérivés des monoacétylparadiamidohydroquinones alcoylées, par F. M. L. p. 115. — Colorants azoïques pour laques, par B. A. S. F., p. 116. — Colorants azoïques, par F. M. L., p. 116. — Préparation de colorants pour coton, par Weiler-ter-meer, p. 116. — Colorants pour laine, par B. A. S. F., p. 116. — Préparation d'amidophénols et de leurs dérivés azoïques, par F. M. L., p. 116. — Colorant azoïque rouge, par F. M. L., p. 116. — Préparation d'un nouveau dérivé du benzène et d'un azoïque qui en dérive, par F. M. L., p. 116. — Colorant monoazoïque pour laine, par F. M. L., p. 117. — Préparation de colorants azoïques dérivés de l'acide 1 : 8-azimidonaphtaline-4-sulfonique, par F. M. L., p. 117. — Préparation de colorants par la combinaison de dérivés diazoïques avec les acétyl ou formyl-p-amidophénols, par Dahl, p. 117. — Colorants polyazoïques, par Cassella, p. 117. — Préparation des disazoïques, par Œhler, p. 117. — Colorants monoazoïques, par B. A. S. F., p. 117. — Préparation de monoazoïques teignant sur mordants, par A. G. A. F., p. 117. — Préparation de colorants, par Œhler, p. 118. — Préparation de dérivés de l'acide o-amidophénolsulfonique et de matières colorantes s'y rattachant, par Cassella, p. 118. — Nouveaux colorants monoazoïques, par Société pour l'Industrie chimique, p. 118. — Préparation de nitroalphylacidylamidonaphtolsulfoniques, disulfoniques, etc., par Société pour l'Industrie chimique, p. 118. — Colorants tétrazoïques directs, par Société pour l'Industrie chimique, p. 118. — Nouveaux colorants polyazoïques, par A. G. A. F., p. 119. — Colorant monoazoïque pour laine au moyen d'acide nitro-o-amidophénol-sulfonique, par F. M. L., p. 148. — Colorant monoazoïque teignant la laine en bleu par addition de sels de cuivre, par A. G. A. F., p. 148. — Préparation de colorants noirs monoazoïques au moyen de colorants de l'acide naphtolsulfoamidosulfonique, par Geigy, p. 148. — Préparation d'un monoazoïque bleu pur au moyen des éthers dialkylés de la p-diamidohydroquinone, par F. M. L., p. 148. — Monoazoïque dérivé de l'acidyl-p-amidophénol, par Dahl, p. 148. — Préparation de colorants monoazoïques substantifs au moyen des acides amido-alphyloxynaphtyltriazolsulfoniques, par Société pour l'Industrie chimique, p. 148. — Préparation d'un colorant monoazoïque violet au moyen du 3-chloro-4-nitroaniline et

d'acide chromotropique, par F. F. B., p. 149. — Monoazoïques pouvant être chromés, dérivés des acidyl-p-amidophénols, par Dahl, p. 149. — Azoïques contenant un reste pseudoazimidobenzénique, par Kalle, p. 149. — Monoazoïques teignant la laine en bleu en présence de sels de cuivre, par A. G. A. F., p. 149. — Colorants monoazoïques substantifs dérivés de l'acétyl-p-amidophénylosynaphtylurée sulfonique, par Société pour l'Industrie chimique, p. 149. — Colorants azoïques acides jaunes à jaune orange, par F. M. L., p. 150. — Colorants monoazoïques pouvant être chromés, par Cassella, p. 150. — Colorants pouvant être développés et renfermant les radicaux amidooxylés ou acidylés, par Société pour l'Industrie chimique, p. 150. — Colorant monoazoïque devenant bleu par chromage, par B. A. S. F., p. 150. — Préparation de colorants orthoazoïques, par B. A. S. F., p 150. — Préparation de colorants orthooxyazoïques, par B. A. S. F., p. 150. — Colorant monoazoïque pouvant être chromé, par Cassella, p. 150. — Colorant disazoïque pour mordants, par B. A. S. F., p. 150. — Colorant disazoïque secondaire pouvant être chromé, par B. A. S. F., p. 151. — Colorants rouges disazoïques pour laine, par B. A. S. F., p. 151. — Colorants secondaires disazoïques dérivés du 6-chloro-2-nitro-4-amidophénol, par F. M. L, p. 151. — Colorant disazoïque pour laine, par F. M. L., p. 151. — Colorants polyazoïques substantifs, par Kalle, p. 151. — Colorants disazoïques dérivés de l'acide K et de l'acide nitroamidosalicylique, par Kalle, p. 151. — Colorants disazoïques pouvant être chromés, par B. A. S. F., p. 151. — Colorants noirs trisazoïques directs, par F. F. B., p. 152. — Colorant rouge pour laques, dérivé de l'acide o-chloro-m-toluidine-p-sulfonique, par F. M. L., p. 152. — Préparation d'une laque rouge orangé au moyen de la 4-chloro-3-nitroaniline-6-sulfoazo-β-naphtol, par B. A. S. F., p. 152. — Préparation d'une laque jaune orangé au moyen du colorant azoïque 4-chloro-5-aniline 5 ou 6-sulfonique azo-β-naphtol, par B. A. S. F., p. 152 — Préparation de laques rouges, par A. G. A. F, p. 152. — Préparation d'une laque bleu rouge, par A. G. A. F, p. 152. — Préparation de laques bleues à bleu noir, par Œhler, p 152. — Colorant jaune pour laques, par F. M. L, p. 152. — Colorant monoazoïque rouge, par A. G. A. F., p. 158 — Colorants disazoïques, par B. A. S. F., p. 158. — Colorants disazoïques par Kalle, p. 158. — Nouveaux colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 159. — Colorants azoïques et produits intermédiaires, par F. F. B., p. 159. — Matières colorantes azoïques, par Sandoz, p. 159. — Nouvel acide acétyldiamidophénolsulfonique et matières colorantes qui en dérivent, par Cassella, p. 159. — Préparation de laques rouges, par A. G. A. F, p. 167. — Préparation d'une laque bleu rouge par F. M. L., p. 167. Matières colorantes azoïques bleues, par Société pour l'Industrie chimique, p. 168. — Matière colorante azoïque rouge, par B. A. S. F., p. 168. — Matières colorantes tétrazoïques violettes, par Société pour l'industrie chimique, p. 168.

Classe IV. — *Groupe anthracénique.*

Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 20. — Colorants nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 21. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthraquinone et de composés intermédiaires pour cette production, par F. F. B., p. 21. — Production d'acides anthraquinone-α-sulfoniques, par F. F. B. p. 23. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 24. — Matières colorantes bleues, par B. A. S. F., p. 24. — Matière colorante dérivée de l'anthraquinone, par B. A. S. F., p 24 — Matière colorante bleue, par B. A. S. F., p. 24. — Matières colorantes anthraquinoniques bleues, par F. M. L., p. 24. — Matières colorantes dérivées de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 25. — Préparation d'oxyanthraquinones p-substitués, par F. F. B., p. 54. — Préparation de bases tertiaires dérivées de l'anthraquinone, par F. F. B, p. 54. — Préparation d'un produit de condensation de l'anthraquinone β-monosulfonique avec la p-toluidine, par F. F. B., p. 54. — Préparation de produits polychlorés non azotés, dérivés de l'amidoanthraquinone, par B. A. S. F., p. 55. — Purification de l'anthraquinone brute, par Sadler et Driedger, p. 55. — Préparation de p-nitrochloro ou p-nitrobromoanthraquinones, par F. F. B., p. 55. — Préparation d'une tétrabromo 1, 4-diamidoanthraquinone, par B. A. S. F., p. 55. — Colorants du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p 55. — Préparation de dérivés halogénés des acides alphylidoanthraquinonesulfoniques, par F. F. B, p. 55. — Préparation d'éthers dialkylés de l'anthrachrysone, par F. M. L., p. 55. — Préparation d'éthers dialkylés de l'amidinitroanthrachrysonedisulfonique, par F. M. L., p. 55. — Colorants du groupe de l'anthracène, par F. F. B., p. 55. — Colorants du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 55. — Préparation de purpurine pure ou mélangée à l'isopurpurine ou à l'alizarine, par Wedekind, p. 55. — Préparation de flavopurpurine pure ou mélangée à l'isopurpurine et à l'alizarine à côté d'acide anthraflavique, par Wedekind, p. 55. — Préparation de sel sodique de l'acide anthraflavique pur, par Wedekind, p. 56. — Colorants azotés bleus dérivés de l'anthracène, par F. F. P., p 56. — Préparation d'acides α-sulfoniques des oxyanthraquinones, par F. F. B., p. 56. — Matières colorantes du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 56. — Préparation d'éthers alkylés des acides dinitroanthraflavique et isoanthraflaviquesulfonique, par F. M. L., p. 56. — Préparation de dérivés halogénés de la série de l'anthraquinone, par B. A. S. F., p. 56. — Matières colorantes du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 56. — Préparation d'acide anthraquinonealphadisulfoniques, par F. F. B., p. 62. — Acide anthraquinonealphasulfonique, par F. F. B., p. 62. — Acide purpurinealphasulfonique, par F. F. B., p. 62. — Procédé de teinture par une matière colorante jaune dérivée de l'anthracène, par B. A. S. F., p 80. — Production de rouge de Turquie ou de rose de Turquie, par F. M. L, p. 80. — Procédé d'impression sur fibres végétales au moyen de matières colorantes dérivées de la β amidoanthraquinone et obtenues d'après les brevets 135686, 136015, 139633 et 139634, par B. A. S. F., p. 80. — Préparation de nouveaux acides nitroanthraquinonesulfoniques, par F. F. B., p. 107. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 108 — Fabrication d'érythrooxyanthraquinone, d'anthrarufine et de chryzazine, par F. F. B., p. 110. — Fabrication d'acide anthranitique et de ses dérivés, par C P. C. A, p 110. — Fabrication des o-oxyanthraquinones et des acides o-oxyanthraquidoneoxysulfoniques, par Wedekind, p. 110. — Préparation de dérivés du naphtacène et de produits intermédiaires, par F. F. B., 119. — Colorants de la série de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 119. — Préparation d'éthers de l'anthrachryzone et de leurs dérivés nitrés et amidés, par F. M. L., 119 — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p 119. — Préparation de dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p 119. — Colorants verts de la série de l'anthraquinone, par F. M. L., p. 119. — Matières colorantes de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 120. — Colorants de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 120. — Préparation de 1.5 ou 1.8-nitroamidoanthraquinone, par F. F. B., p. 153. — Colorants bleus halogénés de la série de l'anthracène, par F. F. B, p. 153. — Colorants anthracéniques solubles dans l'eau, par B. A. S. F., p 153. — Colorants azotés de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 153. — Préparation de leuco-oxy-anthraquinones, par F. M. L., p. 153. — Colorants anthracéniques, par F. M. L, p. 153 — Prépa-

ration de poly oxy-anthraquinone-quinoléiques, par F. M. L., p. 153. — Préparation d'acide anthraquinone sulfonique, par F. F. B., p. 153. — Colorants anthracéniques, par B. A. S. F., p. 153. — Nouveaux colorants du groupe de l'anthracène, par F. M. L., p. 160. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 160. — Nouveaux colorants anthracéniques, par F. F. B , p. 160. — Dérivés halogénés des oxyanthraquinones, par Iljinsky et Wedekind, p. 160. — Nouveaux dérivés anthracéniques, par F. F. B., p. 160. — Colorants anthracéniques, par F. F. B., p. 161.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines, etc.,).*

Fabrication de produits colorants résultant de la condensation des nitroso-oxycomposés avec les amines aromatiques ainsi que les leucoindophénols en dérivant, par Société pour l'Industrie chimique, p. 19. — Production de quinonephénolimide, par Société pour l'Industrie chimique, p. 22 — Colorants violets et bleus du groupe des gallocyanines, par Durand et Huguenin, p. 54. — Préparation de leucodérivés du groupe de la gallocyanine, par Durand et Huguenin, p. 54. — Préparation de leucodérivés des gallocyanines, par Durand et Huguenin, p. 54. — Préparation de dérivés alkylés des fluorindines et des isofluorindines, par Cassella, p. 62. — Préparation de dérivés acylés des isorolindulines alcoylés, par Cassella, p. 62. — Préparation de dérivés aziniques, par Kalle, p. 157.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

Production d'un colorant noir-bleu de la naphtaline, par B A. S. F., p. 17 — Colorants soufrés jaunes, par A. G. A. F., p. 18. — Colorants substantifs bleus, par B. A. S. F., p. 20. — Colorant vert contenant du soufre, par A. G. A. F , p. 21. — Préparation d'un colorant sulfuré noir au moyen du dinitrophénol (HO·AzO^2 AzO^2 1 : 2 : 4), par Société pour l'industrie chimique, p. 23. — Matière colorante sulfurée bleue, par Levinstein Ld. p. 27. — Matière colorante substantive soufrée, par B. A. S. F., p. 27. — Matière colorante sulfurée indigo-bleu, par A. G. A. F., p. 27. — Matière colorante sulfurée bleue, par A. G. A. F., p. 27. — Matières colorantes sulfurées jaunes, par A. G. A. F , p. 27. — Matières colorantes substantives noires renfermant du soufre, par Société de Saint-Denis, p. 27. — Matière colorante sulfurée verte, par A. G. A. F., p. 27. — Matière colorante sulfurée bleue, par Cassella, p. 27. — Colorants bleus sulfurés dérivés de la p-monoalkylamido-p-oxyalphylamine, par Cassella, p. 59. — Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par F. F. B , p. 59. — Colorants substantifs noirs, par B. A. S. F., p. 60. — Colorants sulfurés sous forme pure, par Cassella, p. 60. — Colorants substantifs verts, par Kalle, p. 60 — Colorants directs verts, par B. A. S. F., p. 60. — Colorants dérivés de la formylmétatoluylènediamine, par Geigy et Cie, p. 60. — Colorants bruns par B. A. S. F., p. 60. — Colorant bleu substantif, par Kalle, p. 60. — Colorants sulfurés jaunes dérivés de la métatoluylènediamine, par Cassella, p. 60. — Colorants substantifs dérivés des dithiourées des métadiamines, par Kalle, p. 60 — Colorants gris bleu substantifs, par Kalle, p. 60. — Colorants bleus, par Lauch, p. 60. — Colorants sulfurés, par Epstein, p. 60. — Colorants sulfurés, par Lauch, p 60. — Colorants sulfurés purs, par Cassella, p. 61. — Colorant direct sulfuré, par Clayton Anilin Co , p 61. — Colorants substantifs sulfurés, par Kalle, p. 61 — Colorants substantifs bleus, par B A. S. F., p. 61. — Colorants violets bleus substantifs, par B. A. S. F., p. 61. — Colorants substantifs verts, par B. A. S. F., p. 61. — Colorant jaune à brun jaune sulfuré, par F. M. L., p. 61. — Colorant noir substantif, par Kalle, p. 61. — Procédé de teinture à l'aide de colorants soufrés, par F. F. B., p. 77. — Procédé de teinture des tissus de coton avec des fils de soie au moyen des colorants soufrés, par A. G. A. F., p. 77. — Procédé de teinture au moyen de colorants sulfurés, par Société pour l'Industrie chimique, p. 79. — Procédé pour développer la couleur des colorants sulfurés qui bleuissent sous l'action des oxydants, par A. G. A. F., p. 80. — Nouvelle matière colorante soufrée, par C. P. C. A., p. 106. — Matières colorantes bleues soufrées, par C. P. C. A., p. 107. — Matières colorantes soufrées violet rouge, par Kalle, p 109. — Matière colorante soufrée noir bleuâtre, par C. P. C. A., p. 109. — Matière colorante soufrée teignant le coton non mordancé en bleu noir, par C. P. C. A., p. 110. — Matières colorantes soufrées noires, par Kalle, p. 111. — Colorants sulfurés bruns, par Société pour l'Industrie chimique, p. 111. — Colorants nouveaux réagissant comme sensibilisateurs optiques, par F. F. B., p. 112. — Colorants sulfurés, par Société chimique de Grünau Landshoff et Meyer, p. 554. — Colorants sulfurés noirs à noir-bleus, par Lauch, p. 154. — Colorant sulfuré, par Kalle, p. 154. — Colorants sulfurés noirs ou vert noirs, par Kalle, p. 154 — Colorant jaune pour coton, par B. A. S. F., p. 154. — Colorant sulfuré noir, par B. A. S. F., p. 154. — Colorants jaunes substantifs, par Geigy, p. 154. — Colorant brun sulfuré, par Byk, p. 154. — Colorant vert-olive sulfuré, par Œhler p. 154. — Colorants sulfurés, par Löster, p 154. — Colorant sulfuré jaune, par A. G. A. F . p 154. — Colorants sulfurés substantifs, par Kalle, p. 154. — Colorants jaunes directs, par Geigy, p. 155. — Colorants jaunes sulfurés, par A. G. A. F., p. 155. — Colorants sulfurés bleu foncés à noirs, par Lauch, p. 155. — Colorant jaune sulfuré direct, par A. G. A. F., p. 155. — Colorants substantifs bruns, par B. A. S. F , p. 155. — Colorants directs de bleu à vert olive contenant du soufre, par Société pour l'Industrie chimique, p. 155. — Colorants sulfurés substantifs, par Kalle, p. 155 — Colorant sulfuré noir, par B. A. S. F., p 155. — Colorant bleu sulfuré, par Kalle, p. 155. — Colorant substantif bleu, par Kalle, p. 155. — Colorant sulfuré bleu, par A. G. A. F., p. 156. — Colorants sulfurés bleus, par B. A. S. F., p. 156. — Colorants noirs sulfurés, par Kalle, p. 156. — Colorants sulfurés jaunes, par A. G. A. F., p. 156. — Colorants sulfurés, par Thompson et Vliès, p. 162. — Colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 162. — Colorants sulfurés, par Chemische Werke H. Byk, p. 162. — Colorants bleus contenant du soufre, par Levinstein Ld, p. 162. — Colorants verts contenant du soufre, par Kalle, p. 162. — Colorants bruns sulfurés, par Kalle, p 163. — Colorants sulfurés, par Cassella, p. 163. — Dérivés sulfurés de la métatoluylènediamine, par Cassella, p. 163. — Colorant bleu sulfuré, par Levinstein Ld , p. 163. — Colorants contenant du soufre, par B. A. S F., p 163. — Composés aromatiques et colorants qui en dérivent, par Cassella, p. 163. — Colorants sulfurés, par Kalle, p. 163. — Colorants verts sulfurés, par Kalle, p 163. — Matières colorantes, par Read Holliday, Dean et Turner, p. 163. — Colorants bleus contenant du soufre, par B. A. S. F., p. 163. — Colorants sulfurés, par Holliday, Dean et Turner, p. 164. — Colorants sulfurés, par F. M. L , p. 164. — Colorants sulfurés, par F. M. L , p. 164. — Préparation de chlorooxyphénylamidotolylamine et de colorants sulfurés qui en dérivent, par Cassella, p. 164. — Matière colorante sulfurée directe, par A. G. A. F , p. 164. — Matière colorante sulfurée, par Geigy, p. 164. — Matières colorantes sulfurées bleu-noires, par F. M. L , p 164. — Préparation de paraamidoxylilparaoxyphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Levinstein et Mensching, p. 165. — Nouvelles matières

colorantes jaunes sulfurées, par A. G. A. F., p. 165. — Perfectionnements dans la préparation de colorants, par OEhler, p. 165. — Préparation de produits de condensation des quinonechlorimides avec les amines aromatiques et de leurs leucodérivés et de colorants sulfurés qui en dérivent, par Société pour l'Industrie chimique, p. 165. — Colorants sulfurés dérivés de l'indophénol, par A. G. A. F., p. 165. — Colorants noirs sulfurés, par Société pour l'Industrie chimique, p. 165. — Colorants bleus sulfurés, par Sandoz, p. 165. — Nouveaux colorants verts sulfurés, par A. G. A. F., p. 165. — Colorants noirs sulfurés, par Société de Saint-Denis, p. 166. — Colorants sulfurés jaunes, par A. G. A. F., p. 166. — Colorants sulfurés, par Meyenberg et The Clayton Anilin Co., p. 166. — Préparation de matières colorantes, par Holliday, Turner et Dean, p 166. — Colorants jaunes ou orangés sulfurés, par F. M. L., p. 166.

Classe VII. — *Acridines et dérivés.*

Préparation de matières colorantes basiques en partant de composés formylés, par Geigy, p. 19. — Matières colorantes jaunes dérivées de l'acridine, par Société pour l'Industrie chimique, p. 25. — Matières colorantes jaunes ou orangées dérivées de l'acridine, par F. M. L., p. 25. — Colorant jaune du groupe de l'acridine, par F. F. B., p. 54. — Colorants jaunes dérivés de l'acridine, par B. A. S. F., p. 54. — Colorants du groupe de l'acridine, par Cassella, p. 114. — Colorants de la série des acridines, par Cassella, p. 114. — Nouveaux dérivés de l'acridinium. par F. M. L., p. 114. — Colorants jaunes, orangés et rouges de la série de l'acridinium, par F. M. L., p. 114. — Colorants dérivés de l'acridine, par F. F. B., p. 115. — Colorants de la série de l'acridine. par B. A. S. F., p. 115. — Colorants acridiniques, par Société pour l'Industrie chimique, p. 115. — Colorants acridiniques analogues aux phosphines, par F. M L., p. 147. — Colorants orangés de la série des acridines, par B. A. S. F., p. 147. — Colorants jaune-orangés de la série des acridines, par B. A. S. F., p. 147. — Matières colorantes de la série des acridines, par B. A. S. F.. p. 158.

Classe VIII. — *Colorants du groupe indigotique.*

Production d'indoxyles, par Fœlsing, p. 18. — Préparations solubles dans l'eau de l'o nitrophényl-β-lactométhylcétone et de ses homologues, par B. A. S. F., p. 19. — Préparation de dérivés monoacylés de l'acide indoxylique et de l'indoxyle, par Vorlœnder et Drescher, p. 58. — Préparation de dérivés halogénés de l'indoxyle, par B. A. S. F., p. 58. — Préparation d'acides sulfoniques de la série de l'indol, par F. F. B., p. 58. — Préparation de dérivés de l'indoxyle au moyen des glycines, par Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt, p. 58. — Préparation de phénylamidoacétonitrile et de ses dérivés, par F. M. L., p. 59. — Préparation d'indigo au moyen de phénylglycine, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 59. — Préparation d'indigo, par F. F. B., p. 59. — Préparation de mono et de dichlorindigo, par Rahtjen. p. 59. — Procédé pour préparer l'indigo réduit, par F. M. L., p. 59. — Préparation d'indoxyle au moyen de l'acide méthylanthranilique, par F. M. L., p. 59. — Préparation de thioamides dérivés de l'acide phénylglycineorthocarbonique, par B. A. S. F., p. 59. — Préparation de dérivés de l'indoxyle, par Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt. p. 59. — Préparation d'acide phénylglycine-o-carboné, par F. M. L. p. 59. — Production d'indigo blanc en solution acide, par B. A. S. F. p. 64. — Procédé de teinture à l'indigo naturel ou artificiel, des matières textiles, tissus, fils, écheveaux, etc. coton, laine, soie, ou mélangés sur machine, dites foulards d'apprêt ou de Jegger ou sur cuvettes à roulettes, par Müller. p. 78. — Procédé pour la production de réserves dans l'impression à l'indigo, avec blanchiment concomitant du fonds réservé, par B. A. S. F.. p. 80. — Procédé d'impression à l'indigo sur laine, soie et coton, par B. A. S. F., p. 80. — Procédé pour améliorer la teinture à l'indigo sur fibres végétales, par B. A. S. F., p. 80. — Fabrication de l'indigo, par C. P. C. A., p. 112. — Préparation de bromindigo et de bromoleucoindigo, par F. M. L., p. 120. — Préparation de produits solubles dans l'eau dérivés de la nitrophényllactylcétone, par F. M. L., p. 120. — Préparation de produits de substitution bromés de l'indigo, par F. M. L., p. 120. — Préparation d'indigo bromé, par F. M. L., p. 120. — Préparation de l'indol et de dérivés, par B. A. S. F. p. 120. — Préparation de bromindigo, par F. M. L , p. 156, — Préparation d'indigo en morceaux secs, par B. A. S. F.. p. 156. — Purification de l'indigo synthétique, par B. A. S. F., p. 156. — Préparation d'indigo au moyen des fontes d'amidures et de phénylglycine, par F. M. L., p. 156. — Dérivés bromosubstitués des colorants indigotiques, par F. M. L., p. 156. — Préparation d'indigo et de produits intermédiaires, par Société des usines du Rhône, p. 161. — Préparation d'indigo halogénés, par B. A. S. F., p. 161. — Préparation d'indigo et de produits intermédiaires. par F. M. L., p. 161. — Préparation de leucoindigo et d'indigo, par B, A. S. F., p. 162. — Préparation de colorants indigotiques, par F. M. L., p. 162. — Préparation d'indoxyle ou de ses homologues, par F. M. L., p. 162.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibre.*

Procédé de teinture en brun, par E. A. Fourneaux, p. 25.

Classe X. — *Colorants divers.*

Matière colorante jaune et son procédé de fabrication, par Read Holliday and Sons, p. 20. — Nouveau solorant pour laine, par Hermann Schrader. p. 23. — Matière colorante rouge, par F. F. B., p. 25. — Préparation de colorants par oxydation d'o-p-diamidophénol ou de p amidophénol, par Tschörner, p. 61. — Préparation d'un colorant bleu au moyen de la 1-5-dinitronaphtaline, par F. M. L.. p. 61. — Préparation de colorants phénoliques, par Weinschenk, p. 61. — Procédé pour teindre les tissus mi laine au moyen d'un noir d'oxydation par Bethmann, p. 62. — Obtention du noir d'aniline sur laine, par Prud'homme, p. 79. — Nouveaux produits d'oxydation de la quinizarine, par F. F. B.. p. 157. — Colorants verts, par Haagen, p. 157. — Colorants solubles dans la benzine et les corps gras, par Gronewald et Stommel, p. 157. — Colorants orangés basiques ; par Geigy, p. 157. — Préparation d'indophénols, par A. G A. F., p. 166. — Préparation de colorants de la naphtaline, par B. A. S. F., p. 166. — Nouveaux dérivés des cyanines, par F. M. L.. p. 167. — Préparation de composés solubles ou de sels des colorants basiques, par B. A. S. F., p. 167.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Acides sulfoconjugués d'aldéhydes aromatiques, par Société pour l'Industrie chimique, p. 23. — Procédé de réduction des dérivés nitrés, par Bœhringer et fils, p. 23, — Ethers alkyloxyalkylidéniques de l'acide salicylique, par F. F. B., p. 23. — Préparation d'un acide benzylnaphtylamine sulfonique, par Levinstein Ld., p. 24. — Production

d'éthers amidés de l'acide phénylglycinorthocarbonique, par B. A. S. F., p. 33. — Préparation d'acides sulfoniques des dialkyl-p-amido-p-oxydiphénylamines. par Geigy, p. 49. — Préparation d'un acide 2-amido-1-naphtylméthanesulfonique, par B. A. S. F., p. 49. — Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol, par Rudolf, p. 49. — Préparation d'un dérivé mononitré du dihydrophénanthrène, par Schmidt, p. 49. — Préparation d'acides sulfiniques aromatiques, par Fabrique Baloise. p. 49. — Préparation d'un acide 2-7-amidonaphtolsulfonique, par Cassella, p. 49. — Préparation de thiourées mixtes de la série benzénique ou naphtalénique, par F. M. L., p. 49. — Préparation d'acide p-chloro-o-amidophénol-o-sulfonique, par B. A. S. F., p. 49. — Préparation de l'o-chlorotoluène, par Société pour l'Industrie chimique, p. 50. — Préparation d'éthers dialkylés de la chloroamidorésorcine, par B. A. S. F., p. 50. — Préparation d'acide benzoïque et phtalique, par Fabrique Baloise. p. 50. — Séparation de l'o et du p-chloronitrobenzène, par Markwald, p. 50 — Préparation d'acide o-toluène monosulfonique, par Fabriques de produits chimiques de Thann, p. 50. — Préparation d'acide monoformyl-1-6-naphtylènediamine-6 ou 7-sulfo, par Gæss., p. 50. — Préparation d'acide méthylènedianthranilique, par Haller, p. 50. — Réduction des dérivés nitrés azoxy, azoïques et hydrazoïques, par Chemische Fabrik Weiler-ter-Meer, p. 51. — Préparation de chlorure de benzyle et de ses homologues au moyen de chlorure de sulfuryle, par Wohl. p. 51. — Préparation de p-amidotolyl-p-oxydiphénylamine, par Cassella, p. 51. — Préparation d'éthers anthraniliques, par Fabriques baloises, p. 51. — Préparation de l'éther méthylique du 2-4-5-amidochloronitrophénol, par A. G. A. F., p. 51. = Préparation des produit de condensation du p-amidophénol solubles dans les alcalis, par Rudolf, p. 51. — Réduction des dérivés nitrés de la diphénylamine et du carbazol, par Wirth, p. 51. — Préparation d'amidochlorofluorane substitué, par F. M. L., p. 51. — Préparation de 4-chloro-2-nitroanisol, par B. A. S. F., p. 51. — Préparation d'acide pyrocatéchine monosulfonique, par Fabriques Griesheim Elektron, p. 52. — Préparation de phtalylchlorimide, par F. M. L., p. 52. — Préparation d'un produit de condensation du p-amidophénol soluble dans les alcalis, par Rudolf, p. 52. — Préparation d'acides phtalique et benzoïque, par Société Baloise de produits chimiques, p. 52. Préparation de la naphtacènequinone, par Deichler et Weizmann, p. 52. — Préparation d'acides α-oxynaphtoylbenzoïques, par Deichler et Weizmann, p. 52. — Préparation de la dioxynaphtacène quinone, par Deichler et Weizmann, p. 53. — Préparation de dérivés de la naphtacènequinone, par Deichler et Weizmann, p. 53. — Préparation de produits d'addition alcalins des composés polyhydroxylés aromatiques, par F. F. B., p. 3. — Préparation d'amidooxyphénanthrène, par Schmidt, p. 53. — Préparation de l'o-chlorophénol, par Hazard Flamand, p. 53. — Préparation d'acide nitroamidooxybenzylsulfonique, par Kalle, p. 53. — Préparation de dérivés nitrés des amines aromatiques en partant des phtalimides correspondantes, par Lesser, p. 53. — Préparation d'éthers de la nitroamidohydroquinone, par B. A. S. F., p. 53. — Préparation de sulfochlorure d'orthotoluène, par Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse, p. 53. — Production d'acide phénylglycine-o-carbonique, par F. M. L., p. 86. — Amélioration dans la fabrication des bases aromatiques, par The Clayton Anilin Co, p. 108. — Préparation de monoformyl-α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-sulfonique, par Gaess, p. 113. — Préparation de nouveaux colorants et de produits intermédiaires, par F. F. B., p. 113. — Perfectionnement dans les processus d'oxydation permettant d'obtenir des aldéhydes, des cétones, des quinones, par Lang, p. 113. — Préparation d'acides sulfoniques des aldéhydes aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, par Sandoz, p. 113 — Procédé pour oxyder les composés organiques, par F. M. L., p. 113. — Matières colorantes nitrées orangées, par Holliday, Turner et Dean, p. 113. — Préparation des matières colorantes, par Holliday, Turner et Dean, p. 144. — Produits de condensation des acides mellique et pyromellique avec les phénols, par Lieberrad, p. 114. — Préparation des éthers alkyliques de l'acide 3-4-diamidobenzoïque, par F. M. L., p. 137. — Préparation de nitroamidodiphénylamine, par Schott. p. 146. — Préparation d'acides sulfoniques des acides authraniliques phénylés ou naphtylés, par F. M. L., p. 146. — Préparation d'acides benzylsulfoniques chlorés, par F. M. L., p. 146. — Préparation de la 1-8-chloronaphtylamine et de ses acides sulfoniques, par B. A. S. F., p. 146. — Préparation d'hydrocarbures amidés et nitrés, par Lilienfeld, p, 146. — Préparation d'acides o-amido-métanitrobenzylsulfoniques et de ses dérivés, par F. M. L., p. 147. — Préparation d'acides phénylglycine-orthocarboniques halogénés, par B. A. S. F., p. 156. — Préparation d'acides sulfoniques organiques, par Iljinsky et Wedekind, p. 167.

Classe XII. — *Nouveaux procédés de teinture, impression, etc.*

Production de couleurs aux mordants au moyen de tétroxynaphtaline, par B. A S. F., p. 64. — Procédé pour rendre la laine indifférente par rapport aux matières colorantes spécialement en vue de la teinture polychrome, par Becke et Beil, p, 64. — Procédé de teinture par la matière colorante bleue dérivée de l'anthracène et décrite dans le brevet 129845, par B. A. S. F., p. 64. — Impression simultanée sur coton d'indigo et de couleurs d'alizarine ou de colorants analogues tirant sur mordant, par B. A. S. F., p. 77. — Préparation et application sur toutes matières d'une couche de fond permettant ensuite l'impression directe en couleurs, par Bettner et Dejoux, p. 78. — Obtention par impression d'effets brillants semblables à la soie, par Englische Wollenwaaren Manufacture, p. 79. — Production d'une solution de polyglycosate de zinc servant à rehausser la nuance des tissus teints, par de Grabowski, p. 80. — Procédé de teinture au moyen de matières colorantes, dérivées de l'anthracène, et obtenues suivant le brevet 139633, par B. A. S. F., p. 104. — Procédé pour rehausser les nuances de teinture et d'impression sur fibres textiles, par de Grabowski, p. 104. — Procédé pour obtenir des effets à deux ou trois nuances sur les tissus de soie ou les tissus de soie-coton par l'impression d'un seul mélange de couleurs, par Mennweg, p. 129. — Procédé de fixage des impressions en relief de tous genres de tissus, par Chischkine, p. 129. — Procédé permettant d'obtenir sur fibres végétales ou animales, ou sur leur mélange, des couleurs extra solides quelconques, notamment le bleu fixe, par Caux, p. 130. — Procédé pour empêcher le dégorgement des matières colorantes dans les tissus teints ou imprimés, par C. P. C. A., p. 130. — Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre, par F. F. B., p. 131. — Teinture apprêt avec ou sans charge, par Carmichael, p. 131. — Procédé de teinture en couleur du genre dit « khaki ». par Dupont, p. 131. — Procédé pour obtenir sur laine des nuances noires solides, par F. F. B., p. 131. — Procédé pour teindre des fibres animales ou végétales par des dérivés amidés, imidés, et hydroxylés quelconques du benzol et de la naphtaline à l'aide du bioxyde d'hydrogène en présence de sels métalliques, par Mann, p. 132. — Composition pour la teinture, par Lawton, p. 143. — Procédé pour imprimer avec les colorants sulfurés, par Fabriques de Thann et Mulhouse, p. 157. — Production d'un rose sur fond d'indigo, par Schumacher, p. 157. — Nouveau procédé pour teindre en couleurs d'aniline, par Rowland, p. 157.

Matières glutineuses. — Extraction de matières glutineuses des algues, par Krefling, p. 86. — Préparation d'une gélatine végétale, par Martin, p. 86.

Mercerisage. — Procédé pour appréter le coton au moyen d'alcali, par Bemberg Baumwoll Industrie Gesellschaft, p. 104.

Métaux alcalins — Production de métaux alcalins, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 4. — Préparation de métaux alcalins, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 12.

Métaux précieux. — Extraction des métaux précieux de leurs minerais, par Baxeres Gold Extraction C°, p. 6. — Traitement des minerais d'or et d'argent, par Baker et Burwell, p. 6. — Traitement des minerais d'or et d'argent tellureux, par Baker et Burwell, p. 6. — Procédé et appareil pour extraire l'or et l'argent de leur solution cyanurée, par J.-A. Oyden, p. 28. — Obtention de produits précieux au moyen de la chaux résiduaire des usines à gaz, par Tcherniac, p. 83. — Séparation des métaux précieux, par Grier, p. 98. — Extraction des métaux précieux, par Danckwardt, p. 98. — Extraction des métaux précieux de leur solution, par Anderson, p. 126. — Extraction des métaux précieux de leur minerai, par Jory, p. 126. — Séparation de l'or et de l'argent des solutions de cyanure, par Christy, p. 127.

Miel. — Fermentation du miel, par Kouba. p. 145.

Mordançage. — Procédé de mordançage du coton, par Grenot, p. 129. — Mordançage rapide de la laine, par Jung, p. 131.

N

Nickel. — Traitement des minerais contenant du nickel et du cuivre, par Perron, p. 13. — Procédé pour la fusion du nickel, par Lucker, Levett, Lœb et Cie, p. 14. — Procédé pour la production de chlorure de nickel ammoniacal, soit pour la séparation du nickel avec d'autres métaux, par Frœsch, p. 82. — Fusion du nickel, par Haas, p. 98. — Carbonyle de nickel, par Dewar, p. 126. — Récupération de l'hydroxyde de nickel, par Fresch, p. 142.

Nickelage. — Système de nickelage au moyen de la nickeline, par Mitressey, p. 14. — Procédé pour nickelage spécial des métaux dit « Argento nickel », par Bourel, p. 15.

Nitrate d'ammoniaque. — Production de nitrate d'ammoniaque au moyen de nitrate alcalin et de sulfate d'ammoniaque, par Roh, p. 122.

Nitrites alcalins. — Production de nitrites alcalins, par Chemische Fabrik Grünau, p. 4.

Nitrocellulose. — Fabrication des composés à base de cellulose nitrée et de caséine, par Esmenger, p. 46. — Fabrication de fils brillants, par Stœrk, p. 47. — Procédé pour opérer rapidement la désacidulation et la stabilisation du coton poudre, du collodion, de la cellulose nitrée, de l'amidon nitré et d'autres produits de décomposition formés dans ces conditions, par Selwig et Lange, p. 47. — Dénitrification de la cellulose nitrée résiduaire, par Richter, p. 63. — Perfectionnements dans la composition et la préparation des matières plastiques à base de nitrocellulose, par Compagnie Française du celluloïd, p. 65. — Composition à base de nitrocellulose, par Bachrach, p. 86.

O

Or. — Extraction de l'or, par Tourlonnias, p. 10. — Traitement des eaux aurifères, par Bouchaud-Proceiq, p. 11.

Oxalates. — Préparation des oxalates, par Kœpp et Co, p. 69. — Procédé pour la production d'oxalates alcalins au moyen de formiate correspondant, par Elektrochemische Werke, p. 87.

Oxychlorure de mercure. — Production d'un dérivé d'oxychlorure de mercure, par A. G. A. F., p. 86.

Oxychlorure de phosphore. — Production d'oxychlorure de phosphore, par Erdmann, p. 4.

Oxydes alcalins. — Fabrication de l'oxyde de sodium, par B. A. S. F., p. 6. — Production d'oxyde de sodium, par B. A. S. F., p. 41. — Production des oxydes alcalins, par Fœlsing, p. 47. — Production d'oxyde de sodium, par B. A. S. F., p. 81. — Production d'oxydes de métaux alcalins, par B. A. S. F., p. 83. — Production d'oxyde de sodium, par Fabriques Bâloises, p. 121.

Oxyde de baryum. — Production d'oxyde de baryum poreux, par Schenk Bradley et Barrones-Jacobs, p. 6. — Fabrication de l'oxyde de baryum, par Feld, p. 69.

Oxyde de bismuth. — Préparation de l'oxyde de bismuth colloïdal, par Kalle, p. 71.

Oxyde de carbone. — Production d'oxyde de carbone, par Pearson, p. 124.

Oxyde cuivreux. — Procédé d'obtention d'un oxyde cuivreux magnétique, par G. Westinghouse, p. 28.

Oxygène. — Production d'oxygène au moyen de peroxydes alcalins, par Jaubert, p. 7. — Appareil pour liquéfier l'air et séparer l'oxygène, par Thrupp, p. 31. — Fabrication de l'oxygène et de l'air liquide, par Claude, p. 42. — Perfectionnements pour la préparation de l'oxygène, par Jaubert, p. 45. — Séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air liquide, par Claude, p. 48. — Séparation des mélanges gazeux, par Lévy et Helbronner, p. 65. — Fabrication de l'oxygène, par Compagnie Française de l'Acétylène dissous, p. 70. — Fabrication industrielle de l'oxygène, par Artigue, p. 72. — Extracteur d'oxygène, par Benier, p. 76. — Production de corps solides dégageant de l'oxygène au contact de l'eau, par Jaubert, p. 81.

Ozone. — Appareil pour la production d'air ou d'oxygène fortement ozoné, par Dechaux, p. 75. — Transformation de l'oxygène en ozone, par Blackmarr et Willford, p. 83.

P

Papier. — Procédé perfectionné pour le blanchiment du papier et autres substances analogues afin de les rendre plus solides et imperméables, par Vellumoïd Paper C°, p. 129. — Papier métallique imperméable à l'air et à la graisse et son procédé de fabrication, par Suddeutsche Patent Métallpapier Fabrik A. G., p. 129.

Paracrésol. — Procédé pour séparer le paracrésol d'avec le métacrésol, par Rütgers, p. 31.

Parfums. — Production d'essence artificielle de cassis, par Schimmel et Cie, p. 34. — Production de β-ionone, soit d'une ionone riche en β-ionone, par Haarmann et Reimer, p. 35. — Production de parfums à la violette contenant de l'ionone, par Haarmann et Reimer, p. 35. — Production d'une aldéhyde cyclogéraniolénique, par F. M. L., p. 35. — Procédé pour extraire un produit cétonique de l'essence de vétiver, par Fritzsche et Cie, p. 35. — Extraction des alcools contenus dans l'essence de vétiver, par Fritzsche et Cie, p. 35. — Production d'essence d'ylang-ylang artificielle, par Schimmel et Cie, p. 35. — Production synthétique de parfums de fleurs avec emploi de camphénilidène-acétone, par Chemische Schering, p. 36. — Procédé pour isoler l'α-cyclocitral et le β-cyclocitral du mélange de deux aldéhydes isomères, par Haarmann et Reimer, p. 36. — Production de l'α-cyclocitral au moyen d'un mélange d'α-

cyclocitral et de β-cyclocitral, par Haarmann et Reimer, p. 36. — Production d'ionone au moyen de cyclocitral et d'acétone, par Haarmann et Reimer, p 36. — Production de cyclogéraniol au moyen de géraniol, par Haarmann et Reimer, p. 36. — Obtention de parfums et désinfectants, par Bardin, p. 38. — Fabrication de nouveaux corps pseudo-ionone, leurs homologues et leurs dérivés et transformation en cétones cycliques, par Chuit, Naef et Cie, p. 47. — Nouveau dérivé du géraniol, par F. F. B., p. 85. — Homologues de l'isoionone, par Haarmann et Reimer, p. 138. — Préparation d'éthers de l'acide triméthylcyclohexenonecarbonique, par F. M. L., p. 146.

Peaux. — Traitement des peaux, par Burton, p. 104.

Peinture. — Procédé de peinture sur velours, par Tolmer et Rochereau, p. 77.

Percarbonate de sodium. — Préparation du percarbonate de sodium solide, par Bauer, p. 70. — Production de percarbonate de soude solide, par Bauer, p. 82.

Permanganates. — Préparation de permanganates alcalino-terreux à l'aide du courant électrique, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 69. — Production électrolytique de permanganates de métaux alcalino-terreux et de métaux lourds, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 95.

Peroxydes. — Obtention de peroxydes à l'état propre à l'usage, par Wolffenstein, p. 5. — Obtention de peroxyde de sodium, par Beker et Burwell, p. 5. — Production de substances renfermant du peroxyde de magnésium, par Krause, p. 9. — Obtention de peroxyde de plomb à côté de plomb métallique par électrolyse d'une solution de nitrate de plomb, par P. Terchland, p. 29. — Préparation du peroxyde de zinc, par Biogen C°, p. 31. — Production de peroxydes de magnésium et de zinc par voie électrolytique, par Hinz, p. 127. — Obtention de peroxydes, par Hinz, p. 128.

Pétrole. — Procédé pour supprimer l'odeur du pétrole et de ses produits de distillation, par Weber, p. 5. — Distillation des huiles minérales et autres matières, par Kornfeld, p. 76. — Procédé pour extraire les paraffines des huiles minérales ou des hydrocarbures analogues, par Singer, p. 100. — Régénération de l'acide sulfurique provenant de la purification du pétrole, par Friedland et Luborski, p. 101. — Production d'un combustible solide au moyen de pétrole, d'acide sulfurique et de chaux, par Berntrop et Hulsebosch, p. 101. — Solidification de naphte, par Fallnicht, p. 102. — Désulfuration du pétrole, par Burwell et Shermann, p. 103. — Raffinage des huiles minérales, par Alcohol Syndicate, p. 103. — Procédé pour désulfurer les huiles de pétrole, par Colin, p. 103. — Appareil pour la distillation fractionnée et continue des huiles de pétrole, par Perkins, p. 103. — Purification du pétrole, par Berg, p. 104. — Nitration des huiles de pétrole, par Edeleanu et Filiti, p. 113.

Phosphates. — Procédé pour rendre solubles dans l'acide citrique les sels de l'acide phosphorique, par Istgaad, p. 9. — Fabrication au moyen de l'apatite ou de tout phosphate naturel, du phosphate bicalcique destiné à être employé comme engrais, par Palmaer, p. 47. — Enrichissement des phosphates pauvres avec production simultanée de sulfate de calcium, par Wilde, p. 47. — Procédé de transformation des phosphates en phosphate bicalcique, sulfate de chaux hydraté et acide carbonique, par Dr Wilde, p. 72. — Procédé pour rendre assimilables les craies phosphatées ou les matières phosphatées par traitement à la soude, par Martinet et Torchon, p. 72. — Phosphate trisodique, par Strichler, p. 83. — Traitement des craies et argiles phosphatées en vue d'en augmenter le titre et le rendement en supprimant le blutage, par Bourgeois de Mercey, p. 170. — Fabrication de superphosphate au moyen de bisulfate de sodium, par Fournier, p. 171.

Phosphore. — Production de phosphore, par Parker, p. 98.

Photographie. — Obtention de plaques panchromatiques, par Miethe et Traube, p. 39. — Solution pour la préparation de plaques ou de papiers photographiques, par Jolles et Lilienfeld, p. 39. — Pellicule photographique flexible, par Anthony, p. 39. — Procédé de développement des images photographiques, par F. F. B., p. 40. — Traitement des épreuves, par Warren, p. 40. — Traitement des plaques photographiques, par F. F. B., p. 40. — Procédé de reproduction photographique, par Ortmann, p. 90. — Plaques isochromatiques, per Smith, p. 90. — Obtention d'une image photographique, par Frauenfelder, p. 91. — Pellicule photographique, par Beckwith, p. 91. — Traitement des épreuves photographiques, par Baker, p. 91. — Préparation d'un acide métaamido-o-oxybenzylsulfonique, par F. F. B., p. 147.

Pierres artificielles. — Production de pierre artificielle avec emploi de résidus de fabrication de la soude par le procédé Leblanc ou le procédé à l'ammoniaque, par Seifarth, p. 40 — Production de pierre artificielle au moyen de scories de hauts-fourneaux sans addition de chaux, ni de ciment, par Oberschulte, p. 40. — Production de marbre, onyx, etc., artificiels, par Beaumel, p. 40. — Production de plaques de mosaïque, par Möller, p. 40. — Production de pierres calcaires au moyen d'un mélange de chaux, de sable et de terre d'infusion, par Meurer, p. 40. — Procédé pour rendre inoffensive la chaux dans les briques, par Schmelzer, p. 40. — Production de pierre, par Horak, p. 40. — Production de pierres artificielles et notamment de pierres à lithographier, par Schwannenberg, p. 40. — Procédé pour la production de matériaux de construction et d'isolement au moyen de gypse, par Mack, p. 40. — Pierre artificielle, par Seigle, p. 63. — Pierre artificielle, par Cordes, p. 63. — Production de plaques de plâtre poreuses, par Schäffer, Frank et Marckwald, p. 91. — Production de pierres artificielles au moyen de béton de ciment et de fer pulvérisé, par Deutsche Kunstwerke Bauer et Cie, p. 91. — Production de pierres artificielles au moyen de schistes, par Boivie, p. 91. — Production de blocs faciles à scinder au moyen d'une masse à pierre artificielle, par Schwarz, p. 92. — Production de pierres calcaires, etc., armées, par Seigle, p. 92. — Production de pierres artificielles au moyen de verre liquide et de matériaux de remplissage par Krüger et Denkelmann, p. 92. — Ardoise artificielle, par South, p. 141. — Pierre artificielle, par Steger, p. 141.

Pigments. — Pigment, par Ramage, p. 39. — Pigments, par Armbruster, p. 39. — Pigment blanc, par Armbruster, p. 94. — Obtention de pigments, par Armbruster, p. 143. — Nouveau pigment, par Ramage, p. 143. — Pigment à base de fer pour la peinture à l'huile, par Viggars, p. 143.

Piles à gaz. — Production d'électricité au moyen de piles à gaz, par Rasch., p. 94.

Pinène. — Production de dérivés du pinène ou de camphre, par Ampère Chemical Co, p. 36. — Hydrochlorure de pinène épuré et procédé pour le produire, par Chemische Fabrik Uerdingen Lienau et Co, p. 76. — Purification du chlorhydrate de pinène, par Narsckold, p. 85.

Plâtre. — Préparation du plâtre, par Brothers, p. 142.

Plomb. — Traitement des minerais mixtes de plomb et de zinc, par Havemann, p. 11. — Perfectionnements dans et relatifs au raffinage électrolytique du plomb et des alliages de plomb, par Betts, p. 11. — Traitement des minerais de plomb, par Rider, p. 126. — Désulfuration des minerais de plomb, par Savelsberg, p. 126. — Traitement des minerais de plomb, par Engels, p. 127.

Procédés électrolytiques. — Perfectionnements dans les dépôts de métaux ou de composés, par Scherard Cowper Colesand Co, p. 10. — Procédé pour produire un dépôt

de métal très dense, très adhérent et très uniforme, par voie d'électrolyse, par Société Langbein, p. 12. — Préparation électrolytique de métaux, métalloïdes ou de leurs composés aussi exempts que possible de carbone, par Electricitäts Actiengesellschaft, p. 14. — Procédé pour activer les dépôts métallurgiques dans les opérations électrolytiques, par Eresque, p. 15. — Procédé électrolytique, par Brichaux, p. 30. — Décomposition électrolytique des sels alcalins, par M. Wildermann, p. 30. — Procédé et appareil pour l'électrolyse des solutions métalliques, par Johnson, p. 30. — Réduction électrolytique de composés organiques au moyen des dérivés du titane, p. 30. — Récupération électrolytique des métaux, par Baker et Burwell, p. 30. — Appareil pour oxyder les métaux en dissolution dans le mercure, par Baker et Burwell, p. 30.

Procédés métallurgiques. — Traitement des oxydes métalliques en vue de produire des métaux et alliages, par Weber, p. 14. — Traitement des minerais, mattes, métaux, alliages pour l'obtention directe de produits marchands sous formes de plaques, feuilles, fils et autres, par Société l'Autométallurgie, p. 15. — Perfectionnements aux fours de réduction, par Vosburgh, p. 15. — Traitement des minerais de plomb, d'argent et de zinc, par S. Ganelin. p. 29. Extraction des métaux lourds au moyen de chlore, par J. Savelsberg, p. 29. — Procédé pour déposer une couche métallique sur des pièces métalliques, par Darlay, p. 96. — Production directe de fer ou d'acier au four électrique au moyen de minerais ferrugineux, par Harmet, p. 96. — Obtention électrolytique de métaux, notamment de cuivre et de zinc, au moyen d'anodes insolubles, par Lasczinski, p. 97. — Extraction électrolytique des métaux de leurs minerais avec emploi de diaphragmes qui se laissent traverser facilement et de sels d'ammonium comme électrolyte, par Frasch, p. 97. — Extraction des métaux lourds de leurs minerais, par Hack, p. 98. — Conversion des mattes, par Aiken, p. 127. — Briquettes de minerais, par Kœniger, p. 127. — Traitement des minerais, par Smith, p. 127. — Précipitation des métaux de leur solution, par Butters, p. 127 — Traitement des pyrites, par Wedge, p. 127. — Traitement des minerais pauvres, boues, etc., par Fahrig, p. 127. — Raffinage électrolytique des métaux, par General Métal Refining Co, p. 128. — Réduction des métaux, par Diesler, p. 143.

Produits alimentaires. — Obtention d'une substance alimentaire au moyen du petit lait, par Ramage, p. 37. — Obtention d'un extrait alimentaire au moyen de la levure, par Elb, p. 84. — Nouveau pain de gluten, par Heudebert, p. 134. — Préparation d'un lait conservé riche en matière grasse, par Sauer, p. 134. — Fabrication de poudre de lait, par Casein Co. of. America, p. 134. — Fabrication à l'aide du lait, d'un extrait nutritif dit « Lacto » semblable à l'extrait de viande, par Binder, p. 134. — Préparation d'un extrait de lait similaire d'un extrait de viande, par Eberhardt. p. 135. — Fabrication d'une matière alimentaire avec du sang, par Actiengesellschaft für chemische Industrie, p. 136. — Préparation d'un extrait de lait ressemblant à l'extrait de viande, par Binder, p. 145. — Préparation d'un aliment à base de caséine, par Casein Co of America, p. 145.

Produits médicinaux. — Préparation de cétylguaïacyl, par M. W. Beylick, p. 24. — Procédé pour transformer les amines acétylées en bases dont la composition diffère de celle des matières premières employées par les éléments de l'eau, par Silberstein, p. 31. — Production de nitrate d'atropinium alcoylé, par F. F. B., p. 32. — Production d'éthers méthylique et éthylique sulfurés des acides gras, par Majert, p. 32. — Production de composés argentiques de gélatose solubles avec réaction neutre, par F. M. L., p. 32. — Procédé pour extraire un produit thérapeutique du goudron, par Tixier, p. 33. — Production de composés d'aldéhyde formique et d'acide nucléique ou de produits de dégradation de celui-ci, par F. F. B., p. 33. — Préparation des acides C. C.-dialcoylbarbiturique, par Merk, p. 48. — Fabrication de dissolutions d'antiseptiques jusqu'ici réputés insolubles, par Chemische Werke Hansa, p. 75. — Préparation d'acide dialkylbarbiturique, par F. F. B., p. 84. — Préparation d'éthers aromatiques, par Ritsert, p. 85. — Procédé pour obtenir des uréides, des acides acétiques dialcoylés, par Riessen, p. 88 — Production d'acides c.c-dialcoylbarbituriques, par Niessen, p. 88. Production de théophylline chlorée, par Bœhringer, p. 88. — Production d'acides c.c-dialcoylbarbituriques, par Merck, p. 89. — Production de corps riches en soufre au moyen de matières albuminoïdes natives ou dénaturées, par Kalle, p. 89. — Production d'acides monoalcoylbarbituriques, par Merck, p. 89. — Production d'acide c.c-dialcoylbarbituriques, par Merck, p. 90. — Procédé pour obtenir à l'état solide les substances bactéricides obtenues en solution au moyen de liquides provenant de cultures de bactéries, par Emmerlich, p. 90. — Production d'un sérum thérapeutique, par Kalle, p. 90. — Procédé pour transformer en composés cristallins et solubles dans l'eau les éthers amidocarbonés aromatiques, par F. M. L., p. 90. — Production d'oxydiaryles sulfurés, par F. M. L., p. 90. — Production de composés d'éthers amidocarboniques aromatiques et d'acides phénylsulfoniques, par Rötsert, p. 90. — Désinfectant pour l'usage interne, par Splengler, p. 104. — Obtention de corps gras ou d'acides gras contenant du brôme et de l'iode, par Majert, p. 138. — Production d'un composé de fer et d'arsenic soluble, par Spiegel, p. 138. — Obtention de dérivés amidés des alcools oxybenzyliques ou de leurs éthers, par F. F. B. p. 138. — Procédé pour amener en solution les antiseptiques insolubles ou peu solubles, par Chemische Werke « Hansa », p. 138. — Production d'une combinaison du 4-diméthylamido-1 phényl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone avec le butylchloral hydraté, par F. M. L, p. 139. — Production de composés d'aldéhyde formique, de bismuth et d'albumine, par Kalle, p. 139. — Production d'une poudre à base d'huile de ricin et de saveur agréable, par Winternitz, p. 139. — Production d'huiles iodées ou bromées sèches et pulvérulentes, par Winternitz, p. 139. — Procédé pour extraire du coagulum sanguin la substance qui empêche la coagulation du sang, par Sachse, p. 139. — Production de solutions aqueuses d'éthers amido-carboniques aromatiques, par Ritsert, p. 139. — Obtention d'extraits à usage médical, par Löffer, p. 139. — Production de dérivés acidylés des éthers alcoylés de l'acide rufigallique, par Chemische Schering, p. 139. — Production d'éthers alcoylés de l'acide 3-4-diaminobenzoïque, par Retsert et Eystein, p. 139. — Production de l'acide c.c-dialcoylbarbiturique, par Merck, p. 139. — Production de monobenzoylarbutine, par Vilmar, p. 140. — Production d'une combinaison de santalol et d'aldéhyde formique, par Stephan, p. 140. — Obtention de 1-4-monoformylamidonaphtol, par Gaess, p. 140. — Production de composés iodés presque dépourvus de saveur, par A. G. A. F., p. 140. — Production d'amidoantipyrine diméthylée et diéthylée, par Majert, p. 140.

Produits organiques divers. — Procédé pour acyler (introduire des radicaux aromatiques) les α-aminonitriles, par B. A. S. F., p. 7. — Obtention d'un sel de mercure de l'acide β-naphtol-disulfonique R, par A. G. A, F., p. 7. — Production de 3-chlor-4-amino-1-phénol, par Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, p. 8. — Obtention de phénol phtaléine tétraiodée, par Kalle et Cie, p. 8. — I-acétylamido-2-4-diamidobenzène, par F. F. B., p. 34. — Préparation d'un acide-éther triméthylcyclohexène carboxylique, par F. M. L., p. 34. — Obtention de composés de carbone ayant pour formule générale $C^{10}H^{16}O$, par Carbonhydrate chemical Co, p. 69. — Procédé pour obtenir des dérivés chlorés, bromés, etc., des corps organiques liquides, par

Markwald, p. 76. — Procédé pour oxyder des substances organiques, par C. P. C. A., p. 76. — Procédé pour introduire un nombre défini d'atomes d'halogène dans les substances organiques liquides, par Marckwald, p. 86. — Production de la cétone orthonitrophényllactique, par Société chimique des usines du Rhône, p. 87. — Procédé pour extraire de l'eau les produits de la distillation des matières organiques par Elfström, p. 125. — Oxydation des composés organiques, par F. M. L., p. 137.

Produits réfractaires. — Production de plaques réfractaires, par Hausmullwerthung München, p. 63. — Procédé pour éliminer le carbonate de soude de la masse d'amiante traitée par le silicate de soude et le bicarbonate de soude ou l'acide carbonique, par The Britisch Uralite Co, p. 91. — Production d'objets réfractaires par fusion d'oxydes ou de mélanges d'oxydes peu fusibles, par Ruhstrat, p. 92. — Briques réfractaires, par Krüger, p. 141. — Produits réfractaires, par Mac Farlane, p. 142.

R

Rayons X. — Emploi des rayons X et des rayons cathodiques dans les réactions chimiques par les décharges électriques, par de Montlaur, p. 71.

Résines. — Production d'un succédané de la poix, etc., par Trainer, p. 92. — Procédé pour décolorer les résines, par Arledter, p. 93. — Durcissement de la colophane ou d'autres résines tendres, par Electricitäts A. G., p. 94. — Gomme pour remplacer le copal, par Ludwig, p. 142.

Riz. — Traitement des farines de riz en vue de les substituer aux diverses fécules dans les apprêts des filés ou tissés, par Société anonyme des Rizeries françaises, p. 79.

Rouge de kola. — Production de rouge de kola, par Bernogan, p. 64.

S

Saccharine. — Nouvelle substance édulcorante, par Trust. chimique, p. 33. — Production de saccharine, par Barge et Givaudon, p. 125.

Salicylate de soude. — Acétylsalicylate de sodium, par Chemische Fabrik von Heyden, p, 34.

Saponine. — Obtention de saponine au moyen de châtaignes, par Weil, p. 88. — Produit pour nettoyer, par Piltiot, p. 129. — Poudre végétale remplaçant le savon, par Ribard, p. 135. — Préparation de la saponine, par Merck, p. 138.

Savons. — Production d'un savon gélatineux, par Klumpp, p. 100, — Production de savons et de corps gras, par Réale, p. 101.

Saumure. — Purification de la saumure, par Trantom, p. 125.

Sel de roche. — Procédé pour briqueter le sel de roche, par Reinde, p. 122.

Selénium. — Production de selénium, par Edlund, p. 98.

Siccatif. — Production d'un succédané de l'huile de lin cuite, par Kertkorn, p. 93.

Silicate de soude. — Procédé pour solidifier des liquides au moyen de savons sodiques contenant du silicate de soude, par Raynaud, p. 122.

Silicium. — Composés contenant du silicium de l'oxygène et du carbone en combinaison chimique et leurs procédés de fabrication, par The Acheson Co, p. 66. — Obtention de silicium métallique, par F. J. Tones, p. 28. — Fabrication de silicium et de bore à l'état cristallin, par Kühne, p. 83. — Procédé de production de composés contenant du silicium, de l'oxygène et du carbone à l'état combiné, par Acheson Co. p. 124. — Emploi nouveau des siliciures métalliques, par Jouve, p. 67.

Sodium. — Production de sodium métallique, par Ewan, p. 96.

Soies. — Traitement des soies, par Bredoux, p. 131.

Solutions. — Préparation rapide de solutions diluées de matières difficilement solubles, par Kapp et Joseph, p. 67.

Soude. — Obtention de blocs de soude, par Solvay, p. 4. — Obtention de soude caustique et de sulfate de baryum, par United Baryum Co, p. 8. — Fabrication de soude ou autres alcalis caustiques par électrolyse des sulfates ou bisulfates correspondants, par Société des produits chimiques de Marseille L'Estaque, p. 71. — Fabrication de la soude caustique, par Dolbear. p. 75.

Soudures. — Soudure pour l'aluminium et ses alliages, par Nicolaï et Börner, p. 11. — Soudure pour l'aluminium et application de ce produit, par Société Galget Rain, p. 12. — Soudure s'appliquant spécialement à l'aluminium, par Neild et Campbell, p. 12. — Composition et soudure pour aluminium et application de ce produit, par Millet, p. 14. — Soudure pour l'aluminium, par Ellis et Flanigan, p. 99. — Flux pour souder l'aluminium, par Ellis, p. 126. — Composition à souder, par Woodson, p. 127. — Composition pour braser, par Hiller, p. 144.

Soufre. — Extraction du soufre par travail continu, par Lublin, p. 71.

Stérilisation des eaux. — Procédé de stérilisation des eaux et autres liquides par filtration à travers un lit oxydant à base de manganate de baryum spécial facilement attaquable, par Gambier, Tixier et Adnet, p. 169.

Sucres. — Purification électrolytique de solutions sucrées avec addition de composés basiques de plomb ou de zinc facilement attaquables, par Kollrepp, p. 36. — Séparation et saturation des jus sucrés au moyen d'acide tannique et d'acide gallique, par Kowalski et Kozakowski, p. 37. — Saccharification du bois par l'acide sulfureux en vase clos sous pression, par Classen, p. 37. — Extraction du sucre des betteraves, des jus sucrés, etc., par Halvati, p. 37. — Défécation des jus sucrés, par Hignette, p. 99. — Traitement des jus sucrés, par Besson, p. 99. — Carbonatation continue des jus sucrés, par Naudet, p. 99. — Fabrication du sucre, par Miller, p. 99. — Fabrication du sucre, par Schweitzer, p. 99. — Procédé d'extraction du sucre, par Naudet, p. 141. — Carbonisation continue des jus sucrés, par Naudet, p. 141. — Fabrication du sucre, par Mc. Glasham, p. 141. — Epuration des dissolutions ou autres, par Delavierre, p. 171. — Raffinage du sucre par coulée à froid et cristallisation par égouttement, par Caille, p. 171. — Production de sirop de racines cuites et épuration des liquides sucrés provenant des betteraves et cannes à sucre, acides, mélasses et égoûts de sucrerie, par Mertens, p. 171. — Obtention au premier jet de raffiné dans le raffinage des sucres, par Société Nouvelle de la Raffinerie d'Aubervilliers, p. 171. — Fabrication et raffinage du sucre par barbottage et émulsion de l'air atmosphérique chaud ou froid, par Prince, p. 171. — Epuration des jus et sirops sucrés, par Société Agricole d'Exploitation des Etablissements Jaluzot et Cie, p. 172. — Procédé pour préparer les betteraves de manière à obtenir par un procédé quelconque un jus d'un haut degré de pureté, par Dziengelowski, p. 172. — Epuration des jus sucrés, par De Castro, p. 172. — Production de glucose au moyen de la betterave, par Debayser, p. 172. — Procédé de diffusion, par Lewicki, p. 172. — Procédé pour obtenir des jus de betterave à un degré de pureté élevé, par Friedrich, p. 172. — Elimination des éléments constitutifs du sulfate de chaux dans ses solutions, et particulièrement dans ces jus, sirops et autres produits de sucrerie et de raffinerie, par Weisberg, p. 172.

— Fabrication de produits analogues au sucre de canne, par Winter, p. 172.

Sucre de lait. — Obtention du sucre de lait, par Hall, p. 145.

Suie. — Production de suie, par D.-J. Ogilvi, p. 121.

Sulfates alcalins. — Nouveaux produits obtenus au moyen de sulfates alcalins et leur procédé de préparation, par Tuvick, p. 69.

Sulfate d'alumine. — Fabrication d'un sulfate d'alumine, par Spence, p. 69. — Procédé pour le séchage du sulfate d'aluminium, par Perry et Schanche, p. 84.

Sulfate de cuivre. — Epuration des lessives de sulfate de cuivre contenant du sulfate ferreux, par Gin, p. 7. — Fabrication du sulfate de cuivre, par Gin et La Métallurgie nouvelle, p. 65. — Fabrication du sulfate de cuivre et des alcalis caustiques par électrolyse des chlorures alcalins, par Granier, p. 68. — Production de sulfate de cuivre au moyen de minerais sulfurés, par Gin et La Métallurgie nouvelle, p. 97. — Obtention de sulfate de cuivre par sulfuration directe des minerais de cuivre, pur Gin, p. 124.

Sulfites alcalins. — Production de sulfites alcalins pouvant être transformés en alcalis caustiques ou carbonatés, par M[lle] Höpfner, p. 4. — Obtention de sulfite de sodium, par Wing, p. 83. — Préparation de sulfite de sodium, par Général Chemical C°, p. 125.

Sulfite de cuivre. — Préparation du sulfite de cuivre, par Gin, p. 142.

Sulfite de zinc. — Fabrication d'un sulfite de zinc hydraté solide peu soluble dans l'eau, par Chemische Fabrik Grunau Landshoff et Meyer A. G., p. 68.

Sulfocyanate d'allyle. — Préparation du méthylalisosulfocyanate d'allyle, par Diot, p. 68.

Sulfocyanures. — Procédé pour extraire le sulfocyanate d'ammonium du gaz de houille, par The British Cyanides C°, p. 3. — Procédé pour séparer à l'état pur le sulfocyanure de calcium du mélange de sulfocyanure et d'hyposulfite obtenu en épuisant par l'eau la chaux qui a servi à l'épuration du gaz d'éclairage, par Tcherniac, p. 82. — Obtention de sulfocyanure de calcium, par Carpenter, p. 123. — Production de sulfocyanures, par Tcherniac, p. 123.

Sulfure de carbone. — Procédé et four électrique perfectionné pour la fabrication du bisulfure de carbone et autres produits chimiques, par Taylor, p. 42. — Production de sulfure de carbone au four électrique, par Taylor, p. 127.

Sulfures métalliques. — Obtention de sulfures métalliques aux fours électriques, par Société anonyme : L'Industrie verrière et ses dérivés, p. 42.

Sulfures de phosphore. — Composés de phosphore et de soufre et leur obtention, par Wheewright, p. 9. — Composés de soufre et de phosphore, par Wheewright, p. 83.

Sulfure de sodium. — Fabrication de sulfure de sodium cristallisé, par Drouville, p. 42.

T

Tannage. — Tannage au chrome, par Rosell, p. 144.

Tanin. — Extraction du tanin, par Hönig, p. 9. — Extraction de tanin physiologique à l'état pur, par Thompson, p. 44. — Extraction du tanin des matières tannantes végétales, par Schwalfeldt, p. 45. — Préparation d'extraits de tanin, par Klemk, p. 86.

Tétrachlorure de carbone. — Procédé et appareil pour la production de tétrachlorure de carbone, par Combes, p. 9. — Fabrication du tétrachlorure de carbone en continu, par Cote et Pierron, p. 47. — Procédé pour des tétrachlorures de carbone, ainsi que leur préparation et leurs applications, par Paraf Javal, p. 48.

Titane. — Nouveaux composés titaneux et procédé pour les obtenir, par Spence, p. 42. — Fabrication d'un nouveau chlorure de titane, par Spence, p. 43. — Fabrication de combinaisons de l'acide titanique résistant à l'action de l'eau bouillante avec les acides chlorhydrique, sulfurique et lactique, par Dreher, p. 47. — Extraction de l'acide titanique de ses mélanges avec du fer et de l'aluminium, par Dreher, p. 65. — Production d'un composé de titane : sulfate sodicotitanique, par P. et H. Spence, p. 83. — Production de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, soit de combinaisons d'acide titanique et d'acide lactique, par Dreher, p. 121. — Procédé pour obtenir et isoler des composés du titane, par Dreher, p. 124. — Composé titaneux, par Spence, p. 125. — Composé soluble obtenu au moyen de l'acide titanique et de l'acide lactique, par Dreher, p. 125. — Production d'un composé du titane, par Spence, p. 127.

Traitement des minerais. — Traitement des minerais, par Laist, p. 6. — Séparation des métaux des minerais sulfureux, par Potter, p. 10. — Traitement des minerais sulfurés, par La Métallurgie nouvelle et Gin, p. 11. — Désulfuration des minerais sulfurés en vue de leur fusion, par Carmichael, p. 11. — Traitement des minerais sulfurés, par A. Sébillot, p. 28. — Traitement des minerais réfractaires, par Métal Volatilization C°, p. 29 — Traitement des minerais sulfurés, par V. S. Sulphide Smelting Furnace C°, p. 99.

Trempe. — Chauffage des métaux pour la recuite, le durcissement et la trempe, par Sargent, p. 12. — Procédé pour tremper superficiellement le fer, par Knigge et van Holt, p. 97.

Tropéine. — Production de bromométhylates et de bromethylates d'alcaloïdes des groupes de la tropéine et de la scopoléine, par Merck, p. 89.

U

Uréïdes. — Production d'uréïdes des acides dialcoylacétiques, par Merk, p. 65.

V

Vaccine. — Vaccine et procédé de désinfection, par Parsons, p. 38.

Vanadium. — Préparation du vanadium et de ses alliages, par Gin, p. 143.

Vernis. — Production d'un vernis, par Flather, p. 94. — Vernis de couleur, par F. M. L., p. 94. — Obtention de vernis, par Scheele, p. 94. — Obtention d'huile, vernis, par Traine, p. 94. — Mélange pour enlever le vernis, par Stack, p. 94. — Production de vernis, par Fry, p. 142.

Verre. — Procédé de coloration du verre, par Scherhac, p. 39.

Verre soluble. — Fabrication du verre soluble, par Société anonyme l'Industrie verrière et ses dérivés, p. 43. — Fabrication de verre liquide, par Bronn, p. 123.

Vinaigres. — Transformation du petit-lait en vinaigre, par Barbier, p. 70.

Vinasses. — Obtention d'acides organiques des vinasses de mélasses et de betteraves, par Schrader, p. 138. — Traitement des vinasses de distillerie ou des eaux de sucraterie permettant d'obtenir un produit organique azoté de facile dissociation, par Vasseur, p. 170.

Viscose. — Purification du xanthate de cellulose en vue

de la préparation de la viscose, par Société Française de la Viscose, p. 74. — Procédé ou moyen nouveau de brillantage des fibres textiles végétales en fils ou tissus, par application du xanthate de cellulose, par Subrenat, p. 130. — Fabrication de filaments de cellulose, par Stearn, p. 132. — Fabrication des fils de viscose, par Société La Viscose, p. 133. — Manufacture de filaments et pellicules au moyen de viscose, par Général Artificial Silk C°, p. 144.

X

Xanthine. — Production de thioxanthine au moyen d'acide isourique, par Bœhringer et fils, p. 32. — Obtention de thioxanthine au moyen de 4,5-diamino-2,5,6-dioxypirimidine, par Bœhringer et fils, p. 32. — Préparation du monoformyl-1-3diméthyl-4-5-diamido-2-6-dioxypyrimidine, par F. F. B., p. 33. — Procédé pour éliminer le groupe méthyle-(8) des dérivés de la méthyl-(8)-xanthine, par Bœhringer et fils, p. 45. — Préparation de la xanthine, par Bœhringer et fils, p. 45. — Procédé pour préparer les dérivés chlorés des méthyl-(8)-xanthine, par Bœhringer et fils, p. 46. — Préparation de xanthine, par Bœhringer, p. 87. — Production de 4,5-diamido 2,6-dioxypyrimidine, par F. F. B, p. 88. — Production de 8-mono, di ou trichlorométhylxanthine, par Bœhringer, p. 89. — Production de dérivés de la xanthine, par Bœhringer et fils, p. 139. — Dérivés de la xanthine, par Bœhringer et fils, p. 140.

Z

Zinc. — Composé de zinc pour la réduction, la décoloration, etc., par Descamp, p. 9. — Affinage du zinc, par Wessel, p. 10. — Extraction galvanotechnique et électrométallurgique du zinc, par Paweck, p. 10. — Nouveau procédé pour obtenir le zinc par réduction des minerais oxydés, par Schulten, p. 10. — Traitement des minerais de zinc ou autres matières zincifères contenant ou non du cadmium, par Ellershausen et Western, p. 14. — Fabrication du zinc, par Nagel, p. 13. — Procédé pour extraire de leurs minerais les sulfures de zinc et autres, par Marks, p. 15. — Traitement des minerais de zinc, par C. Roger, p. 28. — Fabrication de l'oxyde ferrique et du zinc ou de ses composés à l'aide de l'acide épuisé, par Howard et Hadley, p. 71. — Production du zinc, du carbure de calcium et du sulfure de carbone, par Brown et Oesterle, p. 96. — Procédé pour recueillir, au moyen d'un liquide, les poussières qui se dégagent des hauts-fourneaux lors de la fusion des minerais sulfurés contenant du zinc, par The Cadmium and zinc Ores Products Syndicate, p. 97. — Récupération de zinc et autres métaux de leurs minerais sulfurés, par Danckwardt, p. 99.

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets(*)

A

Pages

Acheson Cº, à Niagara-Falls . . . (3629) 124
Acken (R. H.), à Winthrops Harbor. (746773) 99
Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin . . . . . . (143448) 7
» 328575 17 329037 18
» 329481 18 329724 18
» 331121 20 332104 21
» 332145 21 (741029) 26
» (736403) 27 (736380) 27
» (738027) 27 (741030) 27
» (743071) 62 329422 77
» (140541) 80 (141371) 80
» (143726) 86 (12305) 115
» (8400) 117 (20375) 119
» (150434) 140 (144618) 148
» (148198) 149 (145913) 152
» (145914) 152 (145915) 152
» (146655) 152 (146916) 154
» (147403) 155 (147729) 155
» (149637) 156 (150915) 156
» (11004) 158 (23437) 164
» (3480) 165 (8405) 165
» (11003) 165 (15515) 166
» (13994) 166 (2503) 167
Actiengesellschaft für Chemische Industrie 335359 75
» 333823 136
Actiengesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik . . . . . (148069) 121
Alcohol Syndicate, à Londres . . (741517) 103
Aldrich (T. B,), à Détroit . . . . (761188) 137
» . . . . (761189) 137
Alsop. 333709 136
Alvisi (H.). à Rome et **Millosevich** (F.), à Bénévent. . . . . (8302) 9
Amend (O. P.), à New-York . . . . (747348) 101
» . . . . (747349) 101
Ampere Electrochemical Cº, à Jersey City . . . . (2129) 36
Anderson (J.), à Prescott. Ariz . . (759443) 126
Anthony, à New-York . . . . . (735436) 39
Arledter (F.), à Harburg. . . . . (142459) 93
Armbruster (W. G.), à St-Louis Mo. (740073) 39
» . (740072) 39
» . (743802) 94
» . (751444) 143
Armbruster et **Morton**. 328806 66
» 328807 66 329676 67
» 329677 67 330513 67
» 332095 70 332096 70
Artigue. 333603 72
Aschworth, à Bury . . . . . . (19720) 37

B

Bachmann, à Cologne . . . . . (759208) 137
Bachrach (D.), à Baltimore. . . . (743422) 86

Pages

Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. . . . . . . (138531) 3
» (138315) 3 (138093) 4
» (140353) 4 (142467) 6
» (142559) 7 328768 17
» 327973 19 328063 20
» (724789) 24 (739145) 24
» (739579) 24 (738614) 25
» (737445) 25 (735775) 27
» (137118) 32 (137846) 33
» 323793 41 324751 43
» (132431) 49 (132423) 49
» (135331) 50 (140133) 51
» (148975) 53 (141356) 54
» (137074) 55 (137783) 55
» (138542) 55 (139633) 55
» (139634) 55 (141355) 56
» (138166) 56 (138167) 56
» (139327) 57 (140955) 58
» (141398) 58 (131401) 58
» (141698) 59 (137108) 60
» (138255) 60 (138858) 60
» (141357) 61 (141358) 61
» (141461) 61 (741936) 62
» (137884) 64 (138092) 64
» (139834) 64 328120 76
» 330159 77 (139835) 80
» (140273) 80 (140602) 80
» (141450) 80 (141191) 80
» (133040) 81 (144632) 81
» (144243) 81 (147933) 83
» (146690) 87 (142963) 104
» 338103 112 (11711) 115
» (12584) 115 (15599) 116
» (20000) 116 (7396) 117
» (7394) 120 (20151) 120
» (14606) 120 (148125) 121
» (148196) 121 (756759) 125
» (147852) 146 (151206) 147
» (151207) 147 (151042) 150
» (144640) 150 (145906) 150
» (148881) 150 (148882) 150
» (143897) 150 (144475) 151
» (144759) 151 (150373) 151
» (145911) 152 (145912) 152
» (148306) 153 (151018) 153
» (144762) 154 (144765) 154
» (147990) 155 (148280) 155
» (150546) 156 (147162) 156
» (148114) 156 (148615) 156
» (149460) 156 (17768) 158
» (10536) 158 (16995) 159
» (18096) 161 (26372) 162
» (6987) 162 (15600) 163
» (19440) 163 (1864) 166
» (12681) 167 (759716) 168
Badoil et **Seron**. 332416 70
Baggaley (R.), à Pittsbourg Pa . . (746251) 98
» . . (746241) 98

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

Baggaley (R.), à Pittsbourg, Pa . . (741246) 98
Bailli 324981 14
Baker (Th.), à Melbourne. . . . . (750014) 91
Baker (C. E.) et **Burwell** (A. W.), à Cleveland Ohio . . . . (739375) 5
» (739374) 6 (739138) 6
» (741439) 28 (739139) 30
» (739140) 30
Balch (D. M.), à Coronado Cal . . . (747291) 84
Ball (A. B.), à Richmond . . . . . (760173) 128
Barbier 334071 170
Bardin (J.), à Bruxelles . . . . . (738274) 38
Barge (R.) et **Givaudan** . . . . (3563 125
Basset 324698 43
» 331897 70
» 331898 70
Basset et **Germain** 324232 42
Bauchspiess (R.), à Kunitz, près Iéna (142272) 63
Bauer. 331937 70
Bauer et Cie 333334 72
Bauer (Dr), à Stuttgart . . . . . (141746) 82
Baxeres Gold Extraction C°, à Londres . . . . (738758) 6
Bayerische Actiengesellschaft für Chemische und Landwirtschaftlischchemische Fabrikate . . 331289 68
Beaulieu Marconnay 335412 169
Beaumel (L.), à Toulouse . . . . (138689) 40
Beck (Ch. L.), à Towanda Pa . . . (743427) 94
Becke (M.) et **Beil** (A.), à Hœchst-s/M. (137977) 64
Becker (G. H.), à Covington Ky . . (739815) 63
Beckwith (E. F.), à Ionia Mich . . (749893) 91
Behrens Jan 325013 43
Behrens (J. G. et A.), à Brême . . (741615) 34
» . . (146103) 87
Bemberg (J.P.), **Baumwoll Industrie Gesellschaft**, à Barmen . . (141394) 104
Benda (P.), à Berlin . . . . . . (139169) 29
Bengough (J.-C.-W.), à Vienne . . (138345) 3
Benier 335473 76
Béranger 336482 130
Berg (F.), à Warrensville Ohio. . . (736479) 104
» . . . (736480) 104
Bernogan (L.), à Hanovre . . . . (137060) 64
Berntrop (J. C.) et **M. L. Quiryn van Ledden Hulsebosch** . . . (139623) 101
Bertrand 326642 15
Besson (J. A.), à Caen. . . . . . (738397) 99
» . . . . . . (738398) 99
Bethmann (G.), à Leipzig . . . . (141234) 62
Betzner et **Dejoux**. 333029 78
Betts 320097 11
Beylick (M. W.), à Burbank Cal . . (736061) 24
Bichet 325507 16
Bidtel (E.), à Milwaukee Wis . . . (757252) 141
Binder 329706 134
Binder (X.), à Paris . . . . . . (747678) 145
Biogen C°, à New-York . . . . . (740832) 31
Blackmann (H.), à New-York . . . (762227) 144
Blackmarr (F. S.) et **Willford**, à Minneapolis . . . . (743431) 83
» . . . . (743432) 83
» . . . . (743433) 83
Blumer (E. R. L.), à Zwickau . . . (137330) 37
Bœhringer (C.F.) et fils, à Mannheim, Waldhof . . . . (738404) 23
» . . . . (137697) 29 (142468) 32
» . . . . (141974) 32 326295 45
» 326267 45 326268 46
» . . . . (143725) 87 (145880) 88
Bœhringer (C.F.) et fils, à Mannheim, Waldhoff . . . . (146714) 89 (146715) 89
» . . . . (757328) 140 (757329) 140
» . . . . (757330) 140 (761284) 138
» . . . . (151133) 139
Boidin 335366 76
Boivie (G. C. F.), à Ragnhildsborg, Södertjele (Suède) . . . . (144284) 91
Bolom (A.), à Prague . . . . . . (141411) 104
Borchers (Dr W.) et **L. Stocken** . (144667) 97
Bouchaud-Proceiq 320217 11
Bourel 326890 15
Bourgeois de Mercey 328648 170
Brandt (W. S.), à Binghampton, N.Y. (737067) 9
Braun junior 336594 130
Breda (H.), à Berlin . . . . . . (144368) 100
Bredoux 329902 131
Brenner (Von) 334663 136
Brenner (J.), à Gainfarn . . . . . (755993) 145
Brichaux (A.), à Bruxelles . . . . (738094) 30
Bronn (I. J.), à Innsbruk. . . . . (24237) 123
Brookfield (W.B.), à Syracuse, N.Y. (744031) 28
» (744032) 28
» (744033) 28
» (744034) 28
» (744035) 28
Brosseaud. 334005 73
Brothers (W.), à Prestwich. . . . (757649) 142
Brown (O. W.) et **W. Oesterle**. . (742830) 96
Brumaire et Diss 328657 77
Brünjes. 323272 13
Brunon et Rothé 337321 169
Buchner (Dr H.), à Munich, et **Dr M. Gruber**, à Vienne. . . . . . . (137643) 39
» . . . . (137995) 39
Bullier (L. M.) et **Léon Maquenne**, à Paris . . . . (145745) 82
Burschall (Dr C.), à Landau . . . . (144004) 102
Burton (C.V.), à Fulham, Angleterre. (747281) 98
Burton (G. D.), à Boston. . . . . (739825) 104
Burwell (A. W.) et **L. O. Shermann**. (738856) 103
Butters (C.), à Berkeley, Cal . . . (756211) 127
Byk (Dr H.), à Berlin . . . . . . (145909) 154
» . . . . (7822) 162

C

Caille. 327289 171
Callenberg 322946 16
Calvet-Pinet. 335991 171
Cappon (T. W.), à Ossining. . . . (757883) 142
Carbonhydrate Chemical C° . . 331509 69
Casein Company of America . . 329338 66
» (748709) 84 (750048) 85
» (748708) 85 (730657) 104
» 327675 134 328627 134
» (750832) 145 (758064) 145
Cassella (L.) et **C°**, à Francfort-s/M. (742189) 27
» (131526) 49 (139204) 51
» (133481) 59 (137784) 60
» (139430) 60 (140963) 61
» (142565) 62 (142947) 62
» (2694) 114 (19486) 114
» (21773) 114 (3654) 117
» (3182) 118 (149322) 147
» (150914) 150 (149106) 150
» (11898) 163 (11771) 163
» (16823) 163 (23418) 164

Carmichael 320492 11
» 325036 131
Carmichael (R. J. et R.), à Paris . (761203) 144
Carpenther (C. C.), à Londres . . (22710) 123
Caux 328182 130
Castro (de) 332677 172
Chalmot (G. de), à Leaksville, N. C. (741316) 34
Chautard (P. H. J.) et **H. Kessler.** (8084) 93
Chemische Fabrik auf Actien, vorm. C. Schering, à Berlin . . (138211) 36
» . . (743986) 84
» . . (761260) 138
» . . (151724) 139
Chemische Fabrik Griesheim-Elecktron, à Griesheim . . . . (139455) 4
» (138368) 4 (140737) 4
» (143449) 8 320815 12
» (743668) 28 (143320) 29
» (137119) 52 331376 69
» 334685 74 334712 74
» (145368) 95 (151132) 122
Chemische Fabrik Grünau. Lansdorff et Meyer, à Grünau . . . (138029) 4
» . . . 331095 68
» . . . . (144104) 154
Chemische Fabrik, Dr A. Heinemann, à Eberswald . . . . . . (137035) 31
» . . . . . . (137034) 31
Chemische Fabrik Ladenburg. 334525 74
Chemische Fabrik Marienhütte . 334944 75
Chemische Fabrik Uerdingen Lienau et C° 328009 76
Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul . . . . (742429) 31
» . . . . (740702) 34
» . . . . (138903) 59
» . . . . (15517) 83
» . . . . (745843) 84
» . . . . (749634) 85
Chemische Fabrik vorm. Sandoz, à Bâle 328281 17
» . . . . (18255) 113
» . . . . (147060) 151
» . . . . (14768) 159
» . . . . (12879) 165
Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter-meer, à Uerdingen-s/R. . (138496) 51
» . . (16138) 116
Chemische Werke « Hansa », à Hemelingen . . . . (149273) 138
» 335306 75
Chischkine 335238 129
Choulet (J.), à Alger . . . . . . (747138) 104
Christensen (J.), à Copenhague . . (5802) 103
Christy (S. B.), à Berkeley, Cal. . . (756328) 127
Chuit, Naef et Cie. 326982 47
Clarke (E. P.), à New-York . . . . (759670) 126
Classen (Dr A.), à Aix-la-Chapelle . (130980) 37
Claude 324460 42
» 328245 48
Clausen 335243 129
Clauss (Dr E. F. H.), à Meerane . . (143566) 102
Clowes et Hatschek 327809 133
Colborn (E. F.), à Salt Lake City. . (144058) 102
Colin (T. C.), à Elizabeth, N. J. . . (744720) 103
Combes, à Paris . . . . (25288) 9
Compagnie des Mines d'Arrigas. 325387 44
Compagnie française de l'Acétylène dissous 332098 70
Compagnie française du Celluloïd 328658 65
Compagnie française pour l'entreprise des approvisionnements et le développement du commerce d'alimentation. . . 332607 135
Compagnie parisienne de couleurs d'aniline 328020 19
» 322943 41 328069 76
» 328092 105 328110 106
» 328122 107 328128 107
» 328131 107 328130 107
» 328137 108 328139 108
» 328150 109 336389 109
» 336423 109 336630 110
» 336907 110 337634 112
» 336113 130
Consortium für Electrochemische Industrie, G. M. B. H. 335496 76
Continental Rubber C°, Jersey-City (741256) 144
» . . . . . . (741259) 144
» . . . . . (741260) 144
Cookson 324864 14
Coppée 325191 14
Cordes (Mathilde), à Hanovre . . . (739835) 63
Cote et Pierron 327322 47
Couroy, Shores et Société The United Alkali C° 332205 71
Cowles (A. H.), à Cleveland. . . . (760312) 128
Cross (C. F.), à Londres, **et Traquair,** à Passely, Renfrewshire . . . . . (9868) 37
Cuénod (H.) et **Ch. Fournier,** à Genève . . . . (144392) 95
Cyanid-Gesellschaft, à Berlin . . (16298) 87
» . . . (150878) 122

D

Dahl et Cie . . . . (139127) 57
» . . . . (142497) 58
» . . . . (142153) 58
» . . . . (2991) 117
» . . . . (146265) 148
» . . . . (147530) 149
Daly (J. A.), à Washington . . . . (147340) 95
Danckwardt (P.), à Deadwood . . (746795) 84
» . . (746797) 98
Darlay (A.), à Paris . . . . (744170) 96
Darling (J. D.), à Philadelphie . . (755461) 126
Darmstädter (F.), à Darmstadt . . (138441) 29
» . . (150800) 127
Davies (M. P.) et **E. Wilding.** . 8777 39
Davis (G. E.), à Knutsford . . . . (26566) 123
Davis (W. H.), à Boulder, Col. . . (741231) 28
Debayser 333056 172
Dechaux 335092 75
Deichler et Weizmann, à Genève . (134985) 52
» (141025) 52
» . . . . . (138324) 53
» . . . . . (138325) 53
Delavierre. 326975 171
Delplace 333285 72
Descamps (L.), à Orléans . . . . (8304) 9
Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt vorm. Rœssler. . . . . (139456) 4
» . . . . . (137955) 58
» . . . . . (141749) 59
» . . . . . (148046) 121

Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt vorm. Rœssler . . . (148045) 121
» . . . (149678) 122
Deutsche Kunstwerke Bauer et Cie, à Berlin . . . (143708) 91
Deutsche Solvay-Werke, à Brenburg-Anhalt . . . (138008) 4
Dewar (J.), à Cambridge . . . (760852) 126
Dieffenbach (Dr O.), à Darmstadt . (145744) 82
Diesler (C.), à Coblentz . . . (764044) 143
Diot . . . 330998 68
Ditz (Dr H.) et **B. M. Margosches**. (150226) 121
Dolbear. . . . 335071 75
Domus (W. F.), à Jersey-City Heights (140882) 100
Donard (E.) et **H. Labbé**, à Paris . (744510) 86
Doremus (C. A.), à New-York. . . (139626) 4
» . . . 331400 69
» . . . (754978) 125
Dow Chemical Co, à Midland, Mich. (765417) 143
» . . . (765418) 143
Drapier (J.) et **P. Dubois**, à Paris . (24146) 102
Dreher . . . 327528 47
» . . . 328855 65
» . . . (149557) 121
» . . . (1835) 124
« . . . (760319) 125
Drewsen (V.), à New-York . . . (730439) 9
Dreyfus (L. A.), à New-Brighton . . (759808) 145
Dromain . . . 324199 133
Dronbach (Dr P.), à Fribourg en Saxe (143106) 7
Drouville . . . 324481 42
Dumont (G.), à Paris . . . (141670) 5
Dunkelsbühler et Wachwitz . . 322159 12
» . . . 322160 12
Dupont . . . 324002 131
Dupont-Franklin, à New-York . . (746688) 94
Durand et Huguenin, à Bâle. . . (138420) 54
» . . (138422) 54
» . . (138763) 54
Dziengelowski . . . 331717 172

E

Eaton (A. K.), à New-York . . . (759424) 126
Eberhard (O.), à Ludwigslust. . . (745097) 84
» . . . 333133 135
Edeleanu et Filiti, à Bucharest. . (745802) 99
» . . (9416) 113
Edlung (S. A.), à Stockholm . . . (16359) 98
Effront (J.) . . . 324124 133
Einwaechter (H.), à Schöneberg. . (138252) 101
Ekmann (C. D.), à Northfleet . . . (742174) 38
Elb (M.), à Dresde . . . (748711) 84
Electricitäts Actiengesellschaft vorm. Schuckert et Cie. . . . 324621 14
» . . . (141372) 29
» . . . 326598 46
» . . . (7625) 94
Electrochemische Fabrik, Kempen-s/R. . . . (146965) 82
Electrochemische Werke m. b. H. . 324303 42
» (144150) 87
Elfström (J. A.), à Uméa. . . . (16830) 125
Elershausen et Western . . . 324062 14
Ellis (C.), à Boston . . . (760783) 126
» . . . (760185) 143
Ellis (C.) et **O. Flanigan**, à Boston (746802) 99
Elworthy (H. L.), à Londres . . . (738303) 103
Emmerich's Fleischkonservirungs G. M. B. H. . . . 328062 135
» . . . (147615) 99
Engels (E. W.), à Düsseldorf . . . (755222) 127
Englische Wollenwaaren Manufacture vorm. Oldroyd et Blakeley . . . 333835 79
Epstein (Dr W.), à Francfort . . . (139989) 60
Erdmann (Dr G.), à Opladen . . . (138392) 4
Erdmann (Dr E.), à Halle . . . (139392) 31
Eresque. . . . 327654 15
Escalès . . . 320464 16
Escriva de Romani . . . 334332 73
Esmenger. . . . 326576 46
Etablissements Poulenc frères et M. Meslans. . . . (144777) 97
Ewan (T.), à Glasgow. . . . (14739) 96
Eyde (S.) et **K. Birkland** . . . (12879) 125

F

Fabrik Chemischer Präparate, R. Stammer, à Hambourg . . . (137206) 37
» . . . (20922) 96
Fabriques bâloises de produits chimiques. . . . (130119) 49 (136410) 50
» . . . . (138790) 50 (139956) 50
» . . . . (139218) 51 (140999) 52
» . . . . (148784) 121 (2738) 157
Fabriques de couleurs d'aniline et d'extraits ci-devant J. Rod Geigy, à Bâle . . . 330487 19
» . . (132221) 49 (138839) 60
» . . (145907) 148 (145762) 154
» . . (145763) 154 (146917) 155
» . . (149409) 157 (149410) 157
» . . (11882) 157 (23967) 164
Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. . . (137935) 50
» . . . (142116) 53
Fabrique H. Bremer, à Reiheim-s/Ruhr. . . . (147378) 95
Fahrig (E.), à Philadelphie . . . (756223) 127
Fallot (B.), à Pencoyd, Pa . . . . (747661) 99
» . . . . (747662) 99
Fallnicht (R.), à Altona . . . . (9259) 102
Farbenfabriken vorm. Fr Bayer, à Elberfeld. . . . (738533) 9 329866 19
» 331616 20 332261 21
» 332322 21 332926 22
» 333144 23 (740628) 23
» . . . . (722719) 24 (73822) 25
» . . . . (137622) 32 (137585) 32
» . . . . (139907) 33 (740636) 33
» . . . . (742845) 34 (742430) 34
» . . . . (736374) 40 (742405) 40
» . . . . (141101) 53 (141297) 54
» . . . . (131403) 54 (136778) 54
» . . . . (136872) 54 (137782) 55
» . . . . (138780) 55 (139581) 55
» . . . . (140222) 56 (141296) 56
» . . . . (134932) 56 (138902) 56
» . . . . (141354) 58 (137117) 58
» . . . . (138177) 59 (134962) 59

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer,
à Elberfeld . . . . (748076) 62 (742910) 62
» . . . . (743664) 62 (746405) 62
» 335229 75 329432 77
» . . . . (744732) 84 (746703) 85
» . . . . (144761) 88 334140 106
» 334576 107 334658 108
» 336433 109 336559 109
» 336867 110 337704 112
» 337942 112 (12444) 113
» . . . . (11666) 115 (9038) 119
» . . . . (11403) 119 (24427) 119
» . . . . (25024) 119 323809 131
» 325465 131 (148977) 138
» . . . . (763491) 142 (150313) 147
» . . . . (150440) 147 (146654) 149
» . . . . (151204) 152 (147851) 153
» . . . . (147872) 153 (148767) 153
» . . . . (149801) 153 (146227) 157
» . . . . (13192) 157 (16581) 159
» . . . . (10074) 160 (11717) 160
» . . . . (17965) 160 (12099) 161
Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. . . . (137494) 3
» (141976) 5 (734866) 24
» (739117) 25 (733280) 25
» (737967) 26 (739118) 26
» (739069) 26 (141535) 29
» (141967) 32 (139960) 33
» (743305) 34 (141973) 35
» (132025) 49 (139727) 51
» (139553) 52 (143858) 56
» (138043) 56 (139213) 57
» (139286) 57 (143387) 58
» (138098) 59 (139567) 59
» (139393) 59 (142506) 59
» (142507) 59 (143455) 61
» (138105) 61 (741552) 62
» (138391) 80 (139554) 81
» (144281) 82 (143902) 86
» (144393) 88 (146792) 89
» (146793) 89 (147580) 90
» (147634) 90 (5167) 94
» (19178) 113 (11521) 114
» (24400) 114 (9126) 114
» (10243) 115 (14576) 115
» (23993) 116 (20577) 116
» (23831) 116 (23992) 116
» (633) 117 (953) 117
» (19894) 119 (7353) 119
» (10516) 120 (11522) 120
» (13429) 120 (13430) 120
» (148054) 128 (757136) 137
» (761998) 137 (763756) 138
» (150799) 139 (146102) 146
» (146946) 146 (148080) 146
» (150366) 147 (143892) 148
» (150469) 150 (147880) 151
» (148213) 151 (148212) 151
» (145908) 152 (150125) 152
» (148792) 153 (149780) 153
» (149781) 153 (144249) 156
» (145910) 156 (149989) 156
» (149638) 156 (149941) 156
» (149899) 156 (149940) 156
» (149989) 156 (8905) 160
» (4538) 161 (11630) 162
» (11131) 162 (22823) 164
» (22824) 164 (25851) 164
» (21945) 166 (9598) 167
Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M . . . (759109) 167
Farbwerke Muhlheim . . . . . (144092) 147
Farlane (A. T. Mac), à Rochester. . (757821) 142
Frankfurter Gasglüchlichtfabrik Michel frères. . . . . (145088) 102
Faure 333720 72
Feely (J. J.), à Whiteplein . . . . (747689) 141
Feld (W.), à Hœnningen . . . . . (141024) 5
» . . . . . (141624) 5
» 331438 69
» . . . . . (147579) 82
Ferguson 330521 67
Ferrel 335054 136
» 335055 136
Fincke (E.), à Brême . . . . . . (144465) 100
Fleming (J. C.), à New-York . . . (749925) 142
Fœlsing 329126 18
» 327642 47
» 328425 48
» 329592 66
Forster 336451 130
Fourneaux (E. A.), à New-York . . (739071) 25
Fournier 336872 171
Franklin (W. S.), à Bethléem, Pa . (742852) 30
Franquet (H. C.). . . . . (139905) 92
Frasch (H. A.), à Hamilton, Canada . (146363) 82
» (144991) 97
Frauenfelder (P. G) à New-York . (747961) 91
Frenckel 334032 79
Fresch (H. H.) à New-York . . . . (763053) 142
Fresenius (C.), à Offenbach. . . . (143946) 100
Friedland (Z.) **et E. Luborski** . . (1631) 101
Friedrich 333219 172
Fritzsche (F.) **et Cie**, à Hambourg . (142415) 35
» (142416) 35
Fry (G.), à Berwick upon Tweed . . (754298) 142

G

Gaertner (Dr F.), à Uelzen . . . . (150543) 122
Gaess (Dr F.), à Fribourg. . . . . (138030) 50
» . . . . . (138031) 50
» . . . . . (8195) 113
» . . . . . (149022) 140
Galget Rain 320635 12
Gambier, Tixier et Adnet . . . 337630 169
Ganelin (S.), à Berlin . . . . . . (741653) 29
Garin. 333298 133
Garon 332770 71
Gaulin 333793 136
Geissler (G.), à Gratz . . . . . . (145337) 92
Gendre 334917 75
General Artificial Silk Co . . . (759332) 144
General Chemical Co, à New-York. (741243) 34
» (755201) 125
General Metal Refining Co . . . (760023) 128
Germain 325793 45
Gesellschaft für Linde's Eismachinen A. G. 332811 71
Gesellschaft zur Verwerthung der Bolegschen Wasserlöslichen Mineralöle und Kohlenwasserstoffe, à Berlin. . . . . (146976) 90
Giantar (H.) **et F. W. Forbes Ross.** (137231) 38
Gin (G.), à Paris. . (143548) 7 326438 15

Gin (G.), à Paris . . (143506) 96 (5230) 124
» . . (753875) 128 (763478) 142
» . . (765001) 143 (783479) 144
Gin et Société La Métallurgie nouvelle 328800 65
» . . . . (144992) 97
Glagner (M.), à Fribourg . . . . . (736381) 103
Glasham (J. Mc.), à Cawnpore, Indes (751999) 141
Glenk, Kornmann et Cie . . . . (134172) 4
Gloch (G.), à Berlin . . . . (736959) 9
Glogner 333553 72
Godwin (A. H.) **et Keil** (F. A.) . (2456) 8
Gogler (E.), à Padgorze, près Cracovie (140989) 63
Goldschmidt, Tajkowitz et J. Hasck, à Smichov . . . . (755879) 141
Goldsmith (Dr J. R.) **et The British Xylonite C°**, à Londres . . (139738) 92
Grabowski (A. de), à Przanovice. (139954) 80
» . . . . (141508) 104
Granier 330963 68
Grätzel (R. de), à Hanovre . . . . (144209) 94
Gresly (J.), à Liesberg . . . . . . (140360) 40
» . . . . (748943) 141
Grenot . . . . (334945) 129
Grier (T. J.), à Lead, S. D. . . . . (745490) 98
Griffin (J. J.), à Washington . . . (757036) 128
Grisson et Cie, à Hambourg . . . (144798) 95
Gronewald et Stommel, à Elberfeld (147362) 157
Groppler (R. G.), à Berlin . . . . (740424) 24
Grossmann 331331 69
Grube Waitz Nachfolger 325321 44
Guérinet-Meynet 323242 41
Guldlin (O. N.), à Fort Wayne, Ind. (731412) 103
Gunn (J. O'Brien), à San-Francisco . (140318) 37

H

Haagen (Dr A.), à Cologne . . . . (146851) 157
Haarmann et Reimer Chemische Fabrik, à Holzminden . . . . . (138100) 35
» . . . . . (138939) 35
» . . . . . (139957) 36
» . . . . . (139958) 36
» . . . . . (139959) 36
» . . . . . (138141) 36
Haas (H. L.), à Manhattan N. Y. . . (19914) 98
Hache (G.) 328420 133
» 334783 136
Hack (E. B.), à Denver, Col. . . . (745828) 98
Hadfield (R. A.), à Sheffield . . . (743715) 29
» . . . (745829) 98
Hall (C. M.), à Niagara Falls . . . (138219) 4
» . . . (143901) 81
Hall (W. H.), à Bellows Falls . . . (746502) 84
» . . . 330304 134
» . . . (758065) 145
Halwati (F.), à Anvers . . . . . . (21985) 37
Hannon (E.), à Bruxelles. . . . . (742863) 96
» . . . . (742864) 96
» . . . . (742865) 96
Hansel frères, à Bärn, Mähren . . (137216) 93
Hansen (N. P.), à Copenhague . . . (19986) 83
Hardingham 330224 67
Harmet (H.), à Saint-Etienne . . . (742316) 30
» . . . (143111) 96
» . . . (142965) 96
Harrison, Brothers et C°, à Philadelphie . . . . (744920) 96
Hatmaker (J. R.), à Londres . . . (142693) 38
» . . . 325004 43
Haussmullverwerthung München (141485) 63
Havemann 318590 11
Hazard-Flamand, à Paris . . . . (141751) 53
Heibling, à Fos, Haute-Garonne . . 330807 68
Heimann (E.), à Brunswick. . . . (145389) 100
Heller (G.), à Erlangen . . . . . . (138393) 50
Hélouis, Mauclaire et Meyer . . 333724 73
» . . 333725 73
Hemingway (H. W.) . . . . (8739) 30
Herforder Maschinenfett und Œlfabrik. Leprince et Siveke. (141298) 5
Herman (J.), à Lincoln, Nebr. . . . (740014) 28
Hendebert 328250 134
Hignette (J.), à Paris . . . . . . (638328) 99
Hiller (H. F.), à South Dartmouth, (767340) 144
» . . . . (767339) 144
Hinz (Dr F.), à Berlin . . . . . . (151129) 127
» . . . . (760882) 128
Höbling (W.), à Vienne, **et Ditz** (Dr H.), à Brünn . . . . (142144) 6
» 326321 46
» . . . . (149677) 122
Hollandische Margarine Werke Jurgens et Prinzen G. M. B. H. 330904 135
Holliday and Sons, à Huddersfield. 331399 20
» (22078) 113 (23514) 114
» (19341) 163 (19551) 164
» (20125) 164 (22534) 164
» (18924) 166
Hönig (M.), à Brünn, Autriche, . . (738905) 9
Höpfner (Mlle A.), à Berlin. . . . (135028) 4
Horak (J.), à Konigswinter . . . . (140609) 40
Horn 335799 169
Howard et Hadley 324346 42
» 332443 71
Hough 325196 16
Hunt (C. J.), à Boston-on-Trent, Staffordshire . . . . (22116) 39

I

Iljinsky et Wedekind . . . . . (8503) 160
» . . . . . (10242) 167
Isabellen-Hütte, à Dillenburg . . . (144340) 96
Istgaad (A.), à Aas . . . . (11823) 9
Izart et Thomas 319449 11

J

Jardin 331574 78
Jasset 327959 84
Jaubert (G. F.), à Paris . . . . . (143548) 7
» 325627 45
» 327878 47
» 334779 79
» . . . . . (140574) 81
Johnson (W. H.), à Hartford, Conn. (742442) 30
» . (742443) 30

Jolles (D. A.), à Vienne . . . . . (137994) 38
Jolles (M.) et **L. Lilienfeld** . . . . (782189) 39
Jones (F. W.) à Barwick Ware. . . (18161) 64
Jordan (F. G.), à Spokane Washington. (142323) 63
Jorgensen 330459 134
Jory (W. et J.), à San Francisco . . (760539) 126
Jousbascheff (L.), à St-Pétersbourg. (144948) 102
Jouve. 330666 67
Jung (C.) et **Kittel** (A.), à Vienne . (142997) 96
Jung 323316 131

K

Kabe (H.). à Saint-Pétersbourg . . . (739108) 8
Kalle et Cie, à Biebrich . . . . . (143596) 8
» . . . 331875 20 (141783) 53
» (139428) 54 (135017) 56
» (138104) 60 (139099) 60
» (139429) 60 (139679) 60
» (141970) 61 (143494) 61
» 332980 71 (146947) 89
» (147470) 90 335383 109
» 337278 111 (150201) 139
» (148011) 149 (148542) 151
» (150124) 151 (144157) 154
» (144464) 154 (146914) 154
» (147862) 155 (148341) 155
» (148342) 155 (150834) 156
» (148113) 157 (12120) 158
» (9619) 162 (10187) 163
» (16932) 163 (16931) 163
Kararesdine (B.), à Paris . . . . (145250) 95
Karasiff. 332310 70
Kellner 326313 46
Kendall (J. A.), à Londres . . . . (760997) 137
Keogh (L. R.), à Hamilton (Canada). (740364) 31
» (744765) 83
Kertkorn (D. J.), à Berlin . . . . . (137306) 93
Kettert (M.) et **E. Kollner**, à Leipsick . . . . (144520) 91
Kindsen. 334726 74
Kingscote . . . . (6100) 94
Kircheisen, à Zyrardow (Russie) . . (139732) 37
Klemk (G.), à Hambourg. . . . . (740283) 86
Klumpp (A.), à Lippstadt . . . . (140846) 100
Kneppel (S.), à Sérauton. Pa . . . (759617) 126
Knigge (J. H) et **J. P. van Holt** . (144810) 97
Knoll et Cie, à Ludwigshafen s/R . (742532) 34
Kœniger (J.), à Cologne . . . . . (755372) 127
Kœpp et Co 331498 69
Kollrepp (A.), à Berlin, et **Dr A. Wohl**, à Charlottenbourg . . . . (136670) 36
Kornfeld 328051 76
Korning (H. et Z.) et **The Briquette Coal C^o** . . . . (6136) 103
Korudsen (D. P.), à Brême . . . . (143197) 30
Kouba (A. V.), à Milligan. . . . . (754461) 145
Kowalski (Dr M.) et **S. Kozakowski**. (138693) 37
Kowalski (J. von) et **J. Moscieki**. (754147) 128
Krause (A.). à Berlin . . . . . . (2743) 9
Krefling (A.), à Christiania . . . . (737421) 86
Kremer (C.), à Francfort . . . . . (151980) 122
Krüger (F.), à Berlin . . . . . . (751080) 141
Krüger (F.), et **J. Denkelmann** . (146244) 92
Krupp (F.), **Grusonwerk** . . . . (143604) 91
Kubessa 333939 170
Kühne (K. A.), à Dresde . . . . . (147871) 83
Kung (J.), à Bâle. . . . . (144809) 87

L

Laist (F.), à Salt Lake City Mah . . (739011) 6
Lampé (Dr E.) et **Preuss** (L.), . . . (140489) 5
Landin (J.), à Stockholm. . . . . (14138) 94
Lang 323196 41
Lang (W.), à Sallke (Prusse) . . . (18215) 113
Langbein 320533 12
Langebein (D. G.) et Cie, à Leipzick. (144549) 95
Langhans (R.), à Berlin . . . . . (140347) 37
Lapp (V.), à Leipsick . . . . . . (142893) 38
» 332403 134
» 332448 170
Lapouchkine Demidoff 329921 67
Lasczinski (Dr S.), à Medzianka . . (144282) 97
» . . . . (757817) 128
Lauch (R.), à Uerdingen . . . . . (139807) 60
» . . . . (140610) 60
» . . . . (144119) 154
» . . . . (147635) 155
Lavis. 333540 136
Lawton (J. M). à Worcester Mass. . (763616) 143
Lederer. 330714 67
» . . . . (145106) 93
Lennox (L. J.) et **Michigan Storage Batterie C^o**, à Détroit . . . . . (753383) 128
Lesser 325534 44
» . . . . (141893) 53
Le Sueur, à Ottawa . . . . . . (755302) 126
Leuscher 324137 131
Levinstein Ld, à Manchester . . . (722861) 24
» . . . (732090) 27
» . . . (7871) 162
» . . . (12229) 163
» . . . (2617) 165
Lévy 326092 45
Lévy et Helbronner 328770 65
Lewicki 333164 172
Lichtenberger (M.), à New-York. . (754782) 145
Liebreich (O.), à Berlin . . . . . (741584) 101
» . . . . (746638) 101
Lieberrad (O.) . . . . (28638) 114
Lilienfeld (D^r), à Berlin . . . . . (147943) 146
Lingner. 328971 77
Little, Walker et Mork 324862 43
Litune (P.), à Cleveland . . . . . (756173) 145
Lodholz (F.), à Fribourg. . . . . (150277) 140
Lossen (Dr W.), à Königsberg . . . (146174) 87
Löster (H.), à Vienne . . . . . . (146915) 154
Loumet 334205 73
Löwenthal (V.-N.-A.), à Stockholm. (16389) 96
Lublin 333094 71
Luciani 326037 16
Lucker et Levett 324355 14
Ludwig (C.), à Schönberg . . . . (760541) 142
Luit (A.), à Lemberg . . . . . . (735278) 38
Lumière (A. et L.), à Lyon . . . . (138884) 33
Lummis (C. W.), à Cleveland . . . (745635) 103
Lunge (G.) et **G. P. Pollitt** . . . (758884) 125
Lysoform, à Berlin. . . . . . . (141744) 33

M

Nom	Brevet	Page
Mack (L.), à Stuttgard	(140706)	40
Mœrtens (E.), à Providence	(141595)	100
Magens (J. H.), à Hambourg	(146243)	92
Majert (Dr W), à Berlin	(140827)	32
»	(134180)	100
»	(139566)	138
»	(26353)	140
Mann	326010	132
Manufacture d'impressions de Malaunay	328368	77
Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	328334	17
»	328878	18
»	337011	110
»	337183	111
Marou (D.), à Charlottenburg	(144536)	147
Marks	326866	15
»	326267	15
Markwald (L.), à Charlottenbourg	(137847)	50
»	328053	76
»	(142939)	86
Marsch (W.), à Manchester	(142558)	7
Martin (A. L.), à Clinton-Jowa	(742124)	86
Martin (W. U), à Londres	(12762)	92
Martinet et Torchon	333347	72
Maschalske (F. J.), à Brooklyn	(742340)	34
»	(745637)	83
»	(745966)	84
Mason (A.), à Hoole-Cheshire	(21314)	8
Mason, Mac-Carthy et Beebe	334543	74
Masson	324859	43
Matheron	336117	171
Maxim (H.), à Brooklyn N. Y.	(748200)	99
Mehner (Dr H.), à Berlin	(151644)	122
Mehus (Dr F.), à Königslutter	(134975)	29
Mennweg	334874	129
Merk	328492	48
» 328443 48	328494	65
» (145996) 89	(146496)	89
» (146948) 89	(149949)	90
» (763003) 138	(147278)	139
» (147279) 140	(147280)	140
Mertens	327631	171
Métal Volatilisation C°	(741712)	29
Meurer (H. C.), à Charlottenbourg	(138935)	40
Meyenberg et The Clayton Anilin C°	(17805)	166
Meyer (C. H.), à Zwickau	(742469)	84
Meyer (O.), à Richmond	(749078)	85
Micheli et Cie, à Vicenza	(140579)	93
Miethe (A.) **et A. Traube**, à Berlin	(724311)	39
Miller (M. H.), à Wiarton, Canada	(742127)	99
»	(741689)	99
Millet	324585	14
Mills (W.), à Londres	(755378)	125
»	(755379)	125
Mitchell	322796	13
Mitressey	325458	14
Mœtschke	330595	135
Möller (C. L.), à Hambourg	(138698)	40
Mond (L.), à Londres	(744218)	103
Montgomery	333851	73
Montlaur (de)	332744	71
Moore (J. T.), à Washington	(755519)	145
Morel	329092	134
Moureu (C.), à Paris	(749800	85
»	(750212	85
»	(750213	85
Mousson et Montupet	329946	134
Mudge	331124	132
Muir (W.) **et C. R. E. Bell**	(11503	103
Müller	331260	78
»	334366	135
Müller (J. W. M.), à Heerdt	(140863)	38
Mullers-Jacob (A.), à Richmond	(742212	31
Munsche (Dr A.), à Altona	(151514	123
Myagoro Onda, à Nagoya, Japon	(760554)	126

N

Nom	Brevet	Page
Nagel	322253	13
Narschold (W.), à Uerdingen	(747629)	85
Naudet (L.), à Paris	(739702)	99
»	(746734)	141
»	(746735)	141
»	(746736)	141
Naumann (E.), à Cologne	(143447)	7
Neild et Campbell	321677	12
Nettl (A.), à Prague	(757337)	145
Nicolaï et Börner	319837	11
Niessen frères, à Berlin	(144432)	88
Nighton	328082	170
Nikiforoff (A.), à Moscou	(755309)	137
Noguès et Proveux	328054	76
Nutto, Hold et Ruegg	333212	23

O

Nom	Brevet	Page
Oberschulte (F.), à Niedereving	(138312)	40
Ochs (Dr K.), à Worms	(143591)	91
Œhler (K.) **Anilin und Farbenfabriken**, à Offenbach-s/M.	(740767)	26
» 334702 108	(5792)	117
» (8575) 118	(148506)	152
» (146064) 154	(4340)	165
Œsinger et Cie	327988	19
Œttli	328490	48
»	328491	48
Ogier, à Marseille	334563	74
Ogilvi (D. J.), à Cincinnati	(148258)	121
Oliva	335506	129
Oliviero	333526	136
Ordody (von)	331468	132
Ortmann (E.), à Détroit, Mich.	(744223)	90
Osenbrück (A.), à Brême	(144471)	81
Ostwald (W.), à Leipsick	(698)	8
Oyden (J. A.(, à Deadwood, S. D).	(743550)	28

P

Nom	Brevet	Page
Page (R. H.), à Détroit, Michigan	(5360)	33
Palmaer	326917	47
Palmer (C. M.), à Palmerville, N. C.	(737461)	9
Pampe (F.), à Halle-s/S.	(144371)	102
Paraf-Javal	327969	48
Parker (L.), à Wolverhampton	(16862)	98

Parsons (La Fayette R.), à Détroit.	(737656)	38
Passov (H.), à Hambourg	(18953)	92
»	(747919)	141
Patten (W. D.), à New-York	(138097)	38
Paul (J. H.), à Charlon	(746876)	84
»	334947	75
Pauling	323440	41
»	325244	44
»	(21828)	123
»	(758774)	125
Paweck	318163	10
Pearson (R.), à Londres	(3347)	124
Peddle	333453	136
Pemsel (H.), à Bernburg	(145879)	82
Péreire (G.) **et G. P. Guignard**	(139387)	38
Perkins (W. D.), à Oil City, Pa	(731943)	103
Perron	322430	13
Perry (R. S.) **et Schanche** (H. G.), Philadelphie	(748525)	84
Peters et Sheperd	324856	131
Petit	328393	170
Philipp's et de Troussures	333269	132
Pick (M.)	(6709)	39
»	(6710)	39
»	(6709)	103
»	(6710)	103
Pictet (Amé), à Genève	(137100)	3
Pilliou	325336	44
Piltiot	334885	129
Plews	318658	11
Porske (H.) **et G. Wedekind**	(760561)	144
Porte	328654	133
Porter (L. E.), à Los Angeles, Cal.	(759220)	126
Potter	317882	10
Powell (W.), à Liverpool	(755240)	145
Pratt (J. T.), à Westbrook, Me.	(743031)	96
Préaubert et Thulié	331805	135
Prince	328845	171
Prud'homme	333386	79

Q

Quinby, Sharps et Greger	319218	16
Quintaine (E.), à Argenteuil	(12214)	128

R

Rabe (Dr H.), à Berlin	(143593)	82
Rahtjen (A.), à Hambourg	(139838)	59
Ramage (A. S.), à Cleveland, Ohio	(735148)	38
»	(735149)	38
»	(739444)	39
»	(758687)	143
Ranesden (J.) **et W. R. Hirst**	(23064)	103
Ranouille	333636	72
Rasch (E.), à Potsdam	(143423)	94
Raynaud	323731	41
»	(151594)	122
Reale (G.), à Lauria, Italie	(11778)	101
Regraffe et Poujol	329928	77
Reinde (T.), à Stassfurt	(151131)	122
Reisert (H.), à Cologne	(149986)	121
Renard	332671	78
Renstrom	319081	11
Renterdahl (A.), à Providence, R. I.	(738731)	6
Reschel	335781	169
Reynaud (G.), à Paris	(755390)	141
Rheinische Patent Leim und Gelatine Industrie G. M. B. H.	327234	134
Ribord	332561	135
Richter (Dr H.), à Berlin	(139899)	63
Rider (C. H.), à Saint-Louis	(759191)	126
»	(759192)	126
Riepe (E.), à Brunswick	(141066)	102
»	(146120)	102
Riessen Frères, à Berlin	(144431)	88
Ritsert (E.), à Francfort s/M	(748101)	85
»	(151046)	139
Ritsert (Dr E.) et Dr **W. Eystein**, à Francfort-s/M	(151725)	139
Rodriewicth (A.)	(7541)	64
Rœhming (E.), à Halle	(146289)	92
Roger (Ch.), à Kew, Australie	(740372)	28
Roh (Dr C.), à Francfort	(149026)	122
Rosell (C.), à New-York	(759831)	144
Roth (L.), à Kant (All.)	(745675)	99
Rötsert (Dr E.), à Francfort-s/M.	(147790)	90
Rowland (G.), à Knoxville	(1502)	167
Rubel et Bernstein	322353	13
Rubitschung (K.), à Francfort-s/M.	(144352)	91
»	(144457)	91
Ruch	333667	133
Ruhstrat (E.), à Göttingen	(144913)	92
Rudolf (Chr.), à Offenbach	(132644)	49
»	(139961)	51
Rütgers (R.), à Swientochlowitz	(137584)	38
Rütgers Werke A. G., à Berlin	(147163)	90
Ruthenburg (Marcus), à Harrisburg	(739448)	30

S

Sachse (C) et Cie, à Leipsick	(150805)	139
Sadler et Driedger, à Middlesborough	(137495)	55
Salguer	326962	47
Salom (P. G.), à Philadelphie	(755247)	125
Salzbergwerk Neu- Stassfurt	(141808)	5
»	(143408)	7
»	(143409)	7
»	(143594)	7
»	(143595)	7
»	(144742)	81
Sandberg (G.), à Moscou	(12410)	101
Sander (E.), à Berlin	(140323)	101
Sanguineti (J.), à Lille	(757352)	141
Sargent	322158	12
Sauer	328600	134
Savelsberg (J.), à Papenburg	(741840)	29
Savelsberg (A.)	(755558)	126
Schachtbeck	321246	16
»	(11325)	65
Schad	332937	135
Schäffer (H.), **Dr F Frank** et **Dr E. Marckwald**, à Berlin	(144141)	91
»	(146492)	92
Scheele (W. T.), à Baltimore	(744413)	94
Schenk Bradley (C.), à Avon, et **Barrones Jacobs** (C.), à East-Orange, E.-U.	(142051)	6
Scherhag (F.), à Vienne	(743338)	39

Schiele . . . 320154 11
» . . . 320696 12
Schilling et **Kremer** . . . 333819 73
Schimmel et Cie, à Miltitz-Leipsick . (139635) 34
» . (142859) 35
Schistakoff . . . 329430 66
Schlichtegroll (C. J. von), à Berlin. (10287) 39
Schmalfeldt . . . 325601 45
Schmelzer (L.), à Magdebourg. . . (140414) 40
Schmidt (J.), à Stuttgard. . . . (129990) 49
» . . . . (141422) 53
Schneider . . . 333277 136
Scholvien . . . 335013 75
Schon (C. N), à Frederiksberg . . . (5441) 64
Schott (Dr H.), à Stuttgard . . . . (145061) 146
Schrader (Dr H.), à Hœnningen . . (141564) 5
» . . (735599) 23
» . . 331602 78
» . . (761412) 138
Schrœder (M.), à Hamborn. . . . (742502) 31
Schulten . . . 318265 10
Schultins . . . 328674 65
Schüpphaus (R. C.), à Brooklyn, N. Y. (741554) 99
Schwannenberg . . . (140671) 40
Schwarz (K.), à Berlin . . . .
Schumacher (G. A.), à Kiel. . . . (148501) 157
Schweitzer (J. O.), à Paris . . . . (746177) 99
Screeton et **Lloyd**. . . . 326149 45
Seak et **Shünemann** . . . 334831 171
Sébillot (A.). à Paris . . . (740701) 28
Seidler (Dr P.), à Grunewald . . . (143450) 86
Seifarth (H.), à Harpe . . . (138054) 40
Seifert (H.), à Bochum. . . . (143900) 91
Seigle (A.), à Lyon . . . (740188) 63
» . . . (145034) 92
Selwig et **Lange** . . . 327803 47
Senft (J.), à Vienne . . . (141797) 93
Sherard Cowper Colesand Co . . 317628 10
Siemens et **Halske**, **A. G.** 335453 76
» . . . . (147688) 95
Silberstein (Dr Ernst), à Berlin . . (137121) 31
Simonot et Cie . . . 329865 170
Singer (Dr L.), à Mezotelegd, Hongrie. (140546) 100
» . (140927) 100
Smith (S. A), à Providence, R. I. . . (748317) 101
Smith (L.), à Londres . . . (746594) 90
Smith (J.), à San-Francisco . . . . (755951) 127
Smith Morrison Schindler . . . 326580 46
Société agricole d'Exploitation des Etablissements Jaluzot et Cie 330067 172
Société Anonyme Dynamite Nobel . . . 321285 16
Société Anonyme La Métallurgie Nouvelle . . . 326850 46
» . . . 326851 46
Société Anonyme Le Carbone, à Levallois-Perret. . . . (739514) 104
» . . . 333850 136
Société Anonyme l'Industrie Verrière et ses dérivés 324193 42
» 325164 43
Société Anonyme des Matières colorantes de Saint-Denis . . (740465) 27
» . . (12298) 166
Société Anonyme Le Trenaillage 337378 169
Société Anonyme l'Oyonaxierme 331819 69
Société Anonyme des Rizeries françaises . . . 334369 79
Société Brunck. . . . 331077 68
Société chimique des Usines du Rhône. . . . (749980) 85
» . . . (146294) 87
» . . . (757702) 137
» . . . (16914) 161
Société Française de la Viscose. 334636 74
» . 334525 133
Societa Industriale Electrochemica di Pont-Saint-Martin . . 324609 41
Société Kapp et Joseph 330564 67
Société l'Autométallurgie . . . 325480 15
Société Le Goupil. . . . 337377 169
Société de Produits chimiques de Marseille-l'Estaque 332510 71
Société La Métallurgie Nouvelle, et Gin. . . . 319556 11
Société Nouvelle de la Raffinerie d'Aubervilliers. . . . 328406 171
Société pour l'Industrie chimique, à Bâle . . . 330388 19
» . . . 332884 22 332885 22
» . . . 333096 23 (731139) 23
» . . . (730771) 25 (133000) 50
» . . . 334797 79 325493 105
» . . . 337316 111 337329 111
» . . . 337449 111 337891 112
» . . . (15659) 115 (14113) 118
» . . . (24936) 118 (27630) 118
» . . . (146375) 148 (148505) 149
» . . . (151017) 150 (148024) 155
» . . . (7025) 165 (13035) 165
» . . . (759284) 168 (759613) 168
Societa Romana Solfati 330280 67
Société S. Jay, à Paris . . . . (149893) 121
Société Watherspoon 334154 73
Société R. Wedekind 336938 110
Solvay et Cie, à Bruxelles . . . . (140826) 4
Somló . . . 331578 133
South (J. T.), à Brighton . . . . (750905) 141
Spatz (Dr H.), et Cie **Chemische Fabrik**, à Berlin . . . (143410) 93
Spence (P.) et **Fils** et **Knecht** (C.), à Manchester. . . . (141452) 5
Spence . . . 324205 42
» . . . 324835 43
» . . . 331836 69
Spence (P. et F.), à Manchester . . (18108) 83
» . . (25683) 123
Spence et Fils, et **T. J. I. Craig**, à à Manchester. . . . (2211) 124
» . . . (2223) 124
Spence (H.), à Manchester . . . . (548710) 125
» . . . . (149602) 127
Spiegel (Dr L.), à Charlottenburg. . (146456) 138
Splengler (C.), à Davos Platz, Suisse. (739941) 104
Spore (W. M.), à Argenta Ill. . . . (739356) 99
Stack (I. M), à New-Milford . . . . (747898) 94
Stearn . . . 330753 132
Steger (V.), à Bonham, Texas . . . (756295) 141
Steine et Cie, à Leipsick . . . . (139822) 34
» . . . . (139869) 34
Stephan (Dr A.) . . . (148944) 140
Stephenson (F. T. F.), à Détroit . . (755808) 137
Stevenson (J.), et **F. F. Marquard**. (146205) 97
» . . . 325963 15
Stinville (A. L.), à Paris . . . . (144084) 81
» . . . . (765520) 143
Stœrk . . . 327301 47
Stone (F.), à Belvedere Kent. . . . (15222) 98
Strichler (E. H.), à Baltimore . . . (744128) 83

Subrenat	328179	130
Süddeutsche Patent Metallpapier Fabrik A. G.	335798	129
Sulphide Smelting Furnace C°	(746970)	99
Sungé	328143	170
Surzicki (S.), à Czenstochova, Russie.	(742519)	30
Sweet (C. E.), à Providence	(761265)	142

T

Taraud, Matheau et Lasne	322770	13
Tarichos Syndicate Ld.	330478	135
Taylor	324409	42
Taylor (E. R.), à Penn-Jan, E. U.	(150910)	127
Tcherniac (Dr J.), à Fribourg-en-Brisgau	(145747)	82
»	(145748)	82
»	(16461)	83
»	(747271)	84
»	(24767)	113
Terchland (Dr P.), à Halle	(140317)	29
The Acheson C°	329778	66
The Ajax Metal C°	323524	13
The Albion Battery C°, à Londres	(144492)	95
The Ampère Electre	(149594)	122
The Britisch Cyanides C°, à Old-bury, Angl.	(136397)	3
The British Uralite C°, à Londres.	(143880)	91
The Cadmium and Zinc Ores Products Syndicate, à Londres	(144994)	97
The Clayton Aniline C°, à Manchester	(140964)	61
»	335204	108
The Francis Eyre C°	322583	13
The National Electrolytic C°, à Niagara-Falls	(144109)	95
The Oriental Waterproof Syndicate, à Londres	(731002)	9
The Roberts Battery C°	(738239)	8
The Smethurst Furnace and Ore Treatment C°, à Londres	(145187)	82
Thiele (Dr E.), à Barmen	(134312)	104
Thompson	325248	44
Threefall et Wilson	326460	46
»	(143347)	127
Thrupp (E. C.), à Walton on Thames	(743349)	31
Tixier (M. C. M.), à Paris	(138764)	33
Tolmer et Rochereau	329854	77
Tones (F. J.), à Niagara Falls	(745122)	28
Tourlonnias	317572	10
Traine (W.), à Wiesbaden	(744263)	94
Trainer (Dr E.), à Bochum	(137001)	92
»	(144819)	102
Trantom (W.), à New-Brighton	(755415)	125
Trust chimique, à Lyon	(4455)	33
Tschörner (G.), à Reichenberg	(138147)	61
Tuwick	331849	69
Tweedale	332382	134

U

Union Lead et Oil C°	324482	52
Union Carbide C°, à Niagara-Falls	(731070)	103
United Baryum C°, à Jersey-City.	(737760)	8

V

Valentinier et Schwarz, à Leipzig.	(144633)	81
Vasseur	330423	170
Vellumoïd Paper C°	335376	129
Verbièse et **Darras**	336795	170
Verein Chemischer Fabriken	(142855)	81
Verein Chemischer Fabriken et Klemm (A.), à Mannheim	(142410)	6
Vereinigte Chemische Actiengesellschaft, à Charlottenburg	(145413)	100
Vereinigte Chemische Werke A. G., à Charlottenburg	(762026)	142
Vereinigte Gummiwaaren-Fabriken, à Harburg	(137217)	93
Verley	330914	135
Verrieux	332620	170
Vidal	333365	72
Viggars (C. H.), à Milton, Mass.	(763575)	143
Vilmar (C.), à Zellerfeld	(757370)	137
»	(151036)	140
Virsreisel	337001	169
Vœgel (F.), à Altötting	(139829)	92
Von Gernet Copper C°	326325	15
Vorlaender (D.) **et Bruno Drescher**	(131401)	58
Vosburgh	326463	15

W

Waite (C. Nelson), à Cranford	(140319)	86
Waldbauer, à Louvain, Belgique	(8184)	9
Walther (J. A. C.), à St-Pétersbourg.	(19501)	30
Warrington (H. and Son), Stoke-on-Trent	(14936)	97
Watergas Maatschappy-System Dr Kramers, à Aarts	(144372)	102
Weber (Th.), à Berlin	(141298)	5
»	324534	14
Wedekind et Cie, à Uerdingen	(137948)	55
»	(140127)	55
»	(140128)	56
Wedge (V.), à Ardmore, Pa.	(757531)	127
Weil (Dr L.), à Strassburg	(144760)	88
Weinschenk (A.), à Berlin	(140421)	61
Weiss (H.), à Hilchenbach	(738709)	86
Weisberg	333539	172
Wenghöffer (Dr L.), à Berlin	(144328)	87
Wessell	317629	10
Westfälisch Anhaltische Sprengstoff A. G.	320199	16
»	326055	16
»	(3334)	63
Westinghouse	318348	10
»	(743732)	28
»	(743733)	28
Weygang (C.), à Gravesend, Kent.	(17988)	100
Wheatley (R. B.), à Barnsburg	(766085)	143
Wheewright (E. W.), à Birmingham	(3045)	9
»	(745546)	83
Wilde	327669	47
»	333344	72

Wildermann (M.), à Londres . . . (741864) 30
» . . . 325154 43
Wilding et Statt 325588 45
Wilhelm, à Cologne . . . . . . (141621) 63
Wing (H. H.), à New-Brighton . . . (743209) 83
Winter 333813 172
Winternitz (Dr H.), à Halle. . . . (150554) 139
» . . . . (150763) 139
Wirth (E.), à Langendreher . . . . (139568) 51
Wirtz (I.), à Londres . . . . . . (20496) 98
Wittenberg (B. W.), **Erwin Bruck et Erwin Koch**, à Riga . . . . (145248) 93
Wohl (A.), à Charlottenburg . . . (139552) 51
» . . . (146796) 87
Wolffenstein (Dr R.), à Berlin. . . (141821) 5
Woltereck (H. C.), à Londres . . . (2461) 8
» . . . 328415 48
» . . . 332305 70
» . . . (146782) 82
» . . . (151130) 122
Woodson (R. S.), à Boulder, Col. . (755826) 127
Wright-Poulson, Mackintosch . . 336889 130

Y

Yung (F. S.), à Norristown, **et Griffiths** (W. S.), à Plymouth Meeting, Pa . . . . (25776) 8

Z

Zelinsky (N.), à Moscou . . . . . (27899) 124
Zellstoff Fabrik Waldhoff . . . 336505 169
Züll 325585 44
Zuhl (D^r) **et Eisemann**, à Berlin . (144648) 93

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

Alcool. — Ether. — Vinaigre. — Produits fermentés

Brevets français; page : 133, 169. | Brevets étrangers; pages : 38, 141.

Amidon. — Sucre

Brevets français; page : 73, 171. | Brevets étrangers; pages : 36, 99, 141.

Caoutchouc. — Gutta-Percha. — Celluloïd

Brevets français; pages : 44, 74. | Brevets étrangers; pages : 92, 144.

Cellulose. — Pâte à papier. — Bois

Brevets français; pages : 46, 67, 74, 136. | Brevets étrangers; page : 145.

Céramique. — Verres. — Emaux. — Couleurs minérales

Brevets français; pages : 44, 67. | Brevets étrangers; page : 39.

Chaux. — Ciment. — Matériaux de construction

Brevets français; page : 73. | Brevets étrangers; pages : 40, 63, 91, 141.

Colorants artificiels et matières premières pour leur fabrication

Brevets français; pages : 17, 105. | Brevets étrangers; pages : 23, 49, 113, 146.

Combustibles. — Eclairage. — Gaz. — Allumettes

Brevets étrangers; page : 101.

Corps gras. — Savons. — Résines

Brevets étrangers; pages : 100, 142.

Cuirs. — Peaux. — Tannerie

Brevets français; page : 45. | Brevets étrangers; page : 9.

Engrais. — Amendements

Brevets français; pages : 47, 72 170. | Brevets étrangers; page : 9.

Fibres textiles. — Impression. — Apprêts

Brevets français; pages : 77, 129. | Brevets étrangers; pages : 64, 80, 104.

Huiles essentielles. — Parfums

Brevets français; page : 47. | Brevets étrangers; page : 34.

Industries diverses

Brevets étrangers; page : 104.

Métallurgie. — Electrométallurgie

Brevets français; page 10. | Brevets étrangers; pages : 28, 96, 126, 143.

Photographie

Brevets étrangers; pages : 39, 90.

Poudres et matières explosives

Brevets français; page : 16. | Brevets étrangers; page : 63.

Produits alimentaires. — Boissons

Brevets français; page : 134, 169. | Brevets étrangers; pages : 38, 145.

Produits chimiques. — Electrochimie

Brevets français; pages : 41, 65. | Brevets étrangers; pages : 3, 29, 81, 94, 121, 126, 142.

Résines. — Cires. — Vernis. — Huiles minérales

Brevets français; page : 76. | Brevets étrangers; pages : 94, 100.

Substances organiques à usage médicinal et divers

Brevets français; page : 45. | Brevets étrangers; pages : 31, 33, 84, 89, 137.

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DÉCEMBRE 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La conservation du lait par l'eau oxygénée; par ADOLPHE RENARD.

Pathologie interne :

De la gastrorrhée, étude clinique et anatomique; par A. ALBU.

Chimie biologique :

Elimination du mercure par le sang menstruel au cours du traitement mercuriel ; par le Prof. V. NIKOLSKY.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. PÉRAIRE.

Table par ordre de publication.

Table analytique.

Table des noms d'auteurs.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 2

L'extraction de l'or au Transvaal; par M. Thomas HAIGHT LEGGET 3

I. Titres de propriétés minières au Transvaal 3

II. Notes historiques et commerciales . 3

III. Genèse du banc aurifère 6

IV. Broyage dans les moulins. 6

V. Traitement par le procédé de cyanuration 6

VI. L'avenir des champs d'or de Witwatersrand. 7

L'industrie du pétrole d'Echigo 7

Relation entre les quantités de fer consommées et la prospérité nationale . . 8

La poudre de lait en Suède. 8

La production sucrière en Allemagne. . 8

Le marché anglais de sulfate d'ammoniaque en 1901 9

Exportation anglaise de sulfate d'ammoniaque 9

L'ammoniaque et le nitrate de potasse en Allemagne 10

Le sucre au Japon 11

Bibliographie 11

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux; par Eug. PROST, docteur ès sciences, chargé de cours à l'Université de Liège 11

Travaux pratiques de chimie organique; méthodes de préparation des substances organiques enseignées au laboratoire de l'Université de Genève; par le Dr F. ULLMANN, assistant au laboratoire de chimie organique et privat-docent à l'Université de Genève. 11

Annonces 11-16

L'EXTRACTION DE L'OR AU TRANSVAAL

Par **M. Thomas Haight Leggett**

(*The Engineering and Mining Journal*, mai 1902)

En ce qui concerne le district de Lydenburg, il est tout à fait exact qu'il existe dans cette région des filons de minerai d'or très riches, que ce minerai est exploité sur une bien plus grande échelle qu'autrefois et que le rendement n'est plus représenté en onces comme c'était l'usage.

En 1898, l'ensemble de la production pour quatre compagnies employant 135 pilons, s'est élevé à 14,09 pennyweights d'or en lingot par tonne, soit environ 0,7 once d'or en lingot et non 1,42 once d'or, comme on l'a indiqué.

Les sept compagnies qui exploitent les terrains aurifères du De Kaap ont eu, en 1898, deux cents pilons en marche (et non 180) et la production a atteint 89 760 onces d'or en lingot.

I. — Titres de propriétés minières au Transvaal

Les lois minières du Transvaal sont établies d'une manière judicieuse qui mérite mieux qu'une remarque passagère. La réglementation est si claire et si précise que les procès entre propriétés voisines sont. à proprement parler, inconnus et par suite, il n'existe pas sur le Rand d'experts en lois minières.

Les procès auxquels ont donné lieu des titres de propriété ont eu surtout pour but de mettre fin aux conflits qui se sont élevés au sujet de la priorité des concessions. Les empiètements d'une compagnie sur une propriété voisine ont été très rares ; quand ceux-ci se produisent le différent s'arrange sans qu'on ait recours aux tribunaux.

Il est très exact que la réglementation minière n'a pas le caractère tyrannique des taxes foncières, des monopoles, etc., mais on n'indique pas clairement en quoi consiste au juste ces réglementations tyranniques « dont les conséquences on pesé si lourdement sur l'industrie minière ».

Dans le rapport de sir David Barbour sur les finances du Transvaal et de l'Etat d'Orange, présenté aux deux chambres du Parlement en juin 1901, il est dit : (art. 27) « les recettes totales provenant des licences de prospections et d'excavations se sont élevées en 1898 à 389 643 livres sterling, dont 178 203 ont été touchées par les propriétaires laissant à l'Etat un revenu net de 211 440 livres sterling ».

Comme la Chambre des mines de Johannesburg a donné le chiffre de 16 044 135 livres sterling pour la production d'or de 1898, la taxe ci-dessus représente environ 1,25 % de cette production ou, si l'on comparait — comme ce serait plus juste — avec la valeur du terrain minier où cette taxe a été imposée, celle-ci ne représenterait qu'une très petite fraction de 10 % puisque ce chiffre dépasserait cent Millions de livres sterling.

Sir David Barbour dit plus loin (art. 28) : « Le droit d'une licence de prospection étant de 5 schillings par mois et celui d'une licence d'excavation, de 20 schillings, les compagnies minières ont avantage à s'assurer des claims au moyen de licences de prospections le plus longtemps possible, et j'ai tout lieu de croire que l'Etat subit une perte considérable par ce fait que les compagnies minières prennent moins de licences d'excavations qu'elles ne devraient. Ceci mérite d'être pris en considération, etc. »

Le Gouvernement a le droit de prélever quand il lui plaît sur tous les « mynpachts » 2,5 % de la production d'or brute, au lieu de 10 schillings *per morgen*, mais jusqu'ici ce prélèvement n'a jamais été fait. Je souligne ceci.

Sous le titre de Taxe Foncière (art. 30) sir David Barbour dit « que les impôts fonciers directs sont très peu élevés ». D'après le témoignage de cet expert anglais impartial, il semble donc que les faits ne justifient pas l'emploi du terme « réglementation tyrannique », bien au contraire. En réalité, il serait plus exact de qualifier la taxe Foncière de peu équitable au point de vue de la répartition, étant donné que les licences minières sont lourdes à supporter pour le prospecteur et le petit concessionnaire de « claims » et peut être trop légères pour les compagnies des riches corporations minières.

Le principal monopole dont l'influence soit ressentie par l'industrie minière est celui de la dynamite. D'après les rapports des ingénieurs officiels des mines et d'autres sources dignes de foi, les explosifs, y compris les mèches et les détonateurs représentent environ 9,66 % des frais d'exploitation des mines.

Un marché libre de dynamite réduirait ces frais d'environ 3 %.

La réduction de 20 schillings accordée le 31 octobre 1901 en vertu de laquelle l'ancien monopole de dynamite est autorisé à continuer ses opérations, aura pour effet d'abaisser les frais de l'exploitation minière d'environ 2 %.

II. — Notes historiques et commerciales

1. *Conditions financières.* — En 1898, il n'y avait que 77 compagnies ayant des batteries de pilons en marche ou d'autres moulins de broyage. Sur ce nombre, l'une a dû cesser au commencement de l'année, n'ayant produit que 109 onces d'or ; une autre n'obtenait d'un seul broyage que 762 onces pour deux mille tonnes de minerai.

Ces compagnies ont produit 4 295 609 onces d'or en lingots et 841,4 onces d'or fin, correspondant à 3 614 385 onces d'or évaluées à 15 141 376 livres sterling.

Quarante et une de ces compagnies ont distribué la somme indiquée (4 847 505 livres sterling) en dividendes soit 86 % des capitaux engagés sur le marché ou 26,2 % du capital émis (18 512 000 livres sterling au pair).

Il m'a été impossible d'arriver aux mêmes chiffres que M. Hammond concernant le capital engagé sur le marché et le capital nominatif de ces 77 compagnies, à savoir 34 000 000 et 92 700 000 livres sterling respectivement. Mes résultats sont les suivants :

	Capitaux		La répartition des dividendes en 1898 représente	
	Au pair	Au cours du marché	Au pair	Au cours du marché
77 Compagnies de Production :				
Capital nominal	£ 31 018 000	£ 82 555 000	15,6	5,9
Capital émis	29 454 000 (1)	79 403 000	16,5	6,1
41 Compagnies payant des dividendes :				
Capital nominal	19 178 000	57 948 000	25,3	8,4
Capital émis	18 542 000	56 200 000	26,2	8,6

(1) Montant d'obligations non versé £ 2 080 000.

Un seul coup d'œil jeté sur l'intéressant tableau II de M. Hammond donnant la production d'or du district montre le développement énorme et rapide depuis 1890, époque où on a commencé à appliquer avec succès le procédé de cyanuration aux déchets. Les « onces » représentent de l'or en lingot ; mais il est agréable de savoir que cette année la Chambre des Mines de Johannesburg a décidé d'indiquer dans son rapport le rendement en or fin seulement, se conformant en cela à l'usage adopté dans le monde minier.

Il est intéressant de constater les progressions constantes que les dividendes accusent par rapport à la production d'or totale annuelle, ce qui ressort comme il suit dans le tableau II.

Années	Pour cent de la production totale payée en dividendes	
1890	12,3	
1891	17,8	
1892	20,7	
1893	21,2	
1894	22,1	
1895	28,0	exceptionnelle.
1896	20,8	réaction.
1897	26,1	développement normal.
1898	32,0	» »

Jamais, à la connaissance de l'auteur, aucun district minier au monde, placé dans des conditions semblables, quant à la profondeur et à la nature des gisements, n'a donné, comme le Witwatersrand en 1898, 32 % de dividende, soit presque le tiers de sa production totale d'or. L'énorme accroissement constaté en 1897-98-99 (au cours de cette dernière année la production de 9 mois a presque égalé celle de l'année complète 1898) est la conséquence directe du nombre également croissant des pilons dont voici le tableau :

Années	Nombre total des Compagnies minières	Nombre moyen des Compagnies minières pendant l'année complète	Nombre moyen de pilons	Accroissement du nombre de pilons
1897	69	51	3 567	618
1898	77	63,5	4 765	1 198
1899	79	—	5 762	997

Ces faits en disent plus que des volumes sur la situation relativement prospère de l'industrie minière pendant les années mentionnées.

2. *Dividendes.* — Jusqu'à un certain point, il est exact que tous les frais, excepté ceux qui se rapportent aux dividendes, doivent figurer dans le chapitres des dépenses ; cependant quand on considère que les obligations, intérêts et principal sont quelquefois (l'intérêt presque invariablement) payés sur les bénéfices de la mine et que souvent le coût des machines et du matériel nouveau, les droits à acquitter pour l'eau ou les achats de terrain sont réglés de la même manière, il devient évident que ces dépenses ne peuvent représenter les frais réels d'exploitation par tonne de minerai extrait et broyé.

Un tableau résultant de compilations empruntées aux rapports officiels de 65 compagnies fonctionnant en 1898 montre que le rendement moyen a été de 40 schillings, 5,1 pence ; les frais d'exploitation, 25 schillings, 1,3 pence et les bénéfices, 16 schillings, 3,8 pence par tonne de minerai broyé. Il a été plus difficile de se procurer les rapports pour l'année 1899, mais on sait que, pour 42 de ces compagnies, les frais d'exploitation se sont élevés en moyenne, de janvier à août inclusivement, à 25 schillings, 2,7 pence la tonne.

Sur 85 usines d'or en exploitation en 1899, d'après le rapport du département des Mines, il n'y en avait que 79 sur le Witwatersrand et, sur celles-ci, deux ont fermé au commencement de janvier, après avoir produit ensemble seulement 282 onces d'or fin — sur les 77 autres mines, 36 seulement — soit 5 de moins qu'en 1898 — ont distribué des dividendes, surtout pour les raisons indiquées par M. Hammond.

3. *Etendue des opérations.* — Pendant l'année 1898 le nombre des pilons en marche a été inférieur de 1 000 au nombre indiqué par M. Hammond, soit exactement 4 765 ; le nombre de blancs employés a été de 9 476 (et non 9 746), le salaire mensuel moyen de l'ouvrier indigène a été 2 livres sterling, 9 schillings, 9 pence.

En 1899, la valeur du rendement total par tonne de minerai broyé a été 41 schillings, 1,8 pence et non « 41,3 pence ».

« Un claim minier consiste en un parallèlogramme large de 150 pieds du Cap dans la direction de l'incli-

naison ». Il faut lire « dans la direction de la couche », un claim ayant une longueur de 400 pieds au Cap dans la direction de l'inclinaison.

4. *Conditions économiques.* — Ainsi qu'on l'a déjà indiqué, le nombre de blancs employés sur le Rand en 1898 a été de 9476. Dans sa communication, M. Hammond dit « qu'en raison de la demande croissante de la main-d'œuvre et aussi des obstacles suscités par le Gouvernement, il y a eu insuffisance notoire de la main-d'œuvre ». En 1896, on avait employé 64 012 indigènes ; en 1898, 88 627 soit une augmentation de 24 613 indigènes en deux ans ou 1 023 indigènes par mois ce qui, en somme, est assez satisfaisant. Le principal « obstacle suscité par le Gouvernement » était un système défectueux de surenchère, « touting » adopté par les différentes compagnies. Ce système consistait à permettre « aux touts » ou agents pris parmis les Basutos, Shangaus, etc., de se faire concurrence auprès des chefs de tribus, augmentant ainsi d'une manière effrayante le salaire des « boys » dès le débarquement de ceux-ci à Johannesburg.

Les inconvénients de ce système ont été si universellement reconnus que le département du travail indigène de la Chambre des Mines de Johannesburg, nouvellement réorganisé, a décrété avant toutes choses la suppression de tous les « touts » à l'exception de ceux qu'il employait lui-même.

Si les principaux obstacles avaient été le fait du Gouvernement et non inhérents à la nature du pays et au caractère des indigènes, on serait en droit de supposer que la Rhodesia ne souffrirait pas depuis tant d'années d'une forme plus aigüe encore de la crise ouvrière, arrivée à un tel point que les autorités locales réclament aujourd'hui avec instance l'introduction de la main-d'œuvre asiatique pour leurs mines, moulins, construction de chemins de fer, etc. A ce sujet, M. Frank Johnson, parlant du « présent et de l'avenir de la Rhodesia » dit : « L'insuffisance périodique, sinon constante, de la main-d'œuvre a, j'en suis convaincu, retardé sérieusement l'afflux des capitaux. Il est inutile de dissimuler que nous n'avons pas suffisamment d'indigènes dans la Rhodesia pour nos besoins actuels, même si on pouvait les décider à travailler, ce qui est impossible. La population indigène totale — évaluée avec soin par les membres de la commission indigène — ne dépasse pas 449 000, dont moins de 80 000 sont des adultes mâles dont l'âge varie de 15 à 60 ans. Les mines ont actuellement besoin, en moyenne de 14 000 ouvriers ; les constructions de chemins de fer, les travaux publics, agricoles et locaux en exigent au moins 6 000 autres.

Pour avoir cette main-d'œuvre nécessaire, il faudrait que chaque adulte indigène mâle travaillât 3 mois chaque année. D'une manière approximative, la moitié des indigènes adultes travaille en moyenne 6 semaines, ce qui représente le quart seulement des besoins actuels. L'indigène, en général, ne travaille guère sans y être, en quelque sorte, contraint (ce qui est nécessaire, je l'admets) ; de même que l'enfant qu'on oblige à aller à l'école et à étudier ses leçons. Par conséquent, quoiqu'on puisse obtenir une main-d'œuvre suffisante dans la Rhodesia même, je suis fermement convaincu que le développement satisfaisant des mines de la Rhodesia, dépend de l'introduction en masse — en s'entourant de garanties et en apportant les restrictions nécessaires — de la main-d'œuvre asiatique.

L'insuffisance de la main-d'œuvre indigène n'est pas une difficulté nouvelle dans l'Afrique du Sud et n'est pas limitée à la Rhodesia. La colonie du Natal, avec une superficie inférieure d'un neuvième à celle de la Rhodesia méridionale, a une population indigène plus considérable que la Rhodesia et, cependant, le Natal a dû avoir recours à la main-d'œuvre asiatique pour le développement de toutes ses ressources ».

L'exposé qui précède établit très exactement les conditions de la main-d'œuvre dans l'Afrique du Sud et montre d'une manière précise en quoi consistent les principaux obstacles et pourquoi on ne saurait les imputer au Gouvernement. Ils sont, en effet, plutôt inhérents au pays.

Le Transvaal est mieux placé pour trouver la main-d'œuvre, qui lui manque, dans les territoires portugais de la côte Est et jusqu'ici on n'a encore rien tenté, du moins à la connaissance de l'écrivain, pour importer la main-d'œuvre asiatique. Qu'on soit obligé d'en arriver là plus tard, est une autre question.

Autre part, M. Hammond dit que « la main-d'œuvre blanche et indigène représente environ 30 % des frais d'exploitation ». D'après les rapports annuels de l'ancien ingénieur officiel des Mines de la République Sud-Africaine, d'après certains renseignements venant des mines avec lesquelles je suis en rapport et d'autres données personnelles, j'estime que la main-d'œuvre blanche représente environ 31,25 et la main-d'œuvre indigène (y compris la nourriture) 29,75, soit ensemble 61 % des frais d'exploitation.

A ce point de vue le tableau suivant, extrait des rapports de l'ingénieur officiel des Mines (rapports de plusieurs années) et d'autres sources dignes de confiance peut présenter un certain intérêt. Les chiffres, toutefois, sont anciens, car il a été impossible, jusqu'ici, d'obtenir les mêmes renseignements pour les opérations de l'année qui a précédé immédiatement la guerre :

	Pourcentage des frais d'exploitation
Main-d'œuvre blanche	31,22
Main-d'œuvre indigène (y compris la nourriture)	29,83
Explosifs (dynamite, mèches et détonateurs)	9,70
Charbon	9,07
Produits chimiques (cyanure, etc.)	3,22
Outils, acier, souliers, coins, etc.	3,29
Bois de charpente, miniers, etc.	4,05
Bougies et éclairage	1,38
Divers	8,24
Total	100,00

En ce qui concerne les tarifs des chemins de fer, il est regrettable que M. Hammond donne des chiffres aussi anciens que ceux de 1896 et du commencement de 1897, alors qu'il aurait pu se procurer des chiffres plus récents.

M. Hammond fait figurer le charbon à raison de 3 pence par tonne et par mille ; ce prix est exagéré de 50 %, le prix est en effet de 2,03 pence d'après l'autorité que nous venons de citer qui dit « le tarif de transport des charbons sur les chemins de fer du Cap et du Natal est de 1 à 2 pence par tonne et par mille ». Ces chiffres cependant concernent les longs trajets, « sur le chemin de fer Néerlandais les tarifs de transport du charbon varient suivant la distance et reposent sur le système des zones. Pour les longs trajets de Middelburg à Middle Vaal River par exemple soit 173 milles, le prix est 0,83 pence par tonne et par mille ; mais, sur la ligne qui va de Springs à Johannesburg, et qui représente le plus long trajet de trafic du charbon, le tarif est 2,03 pence ».

La distance moyenne pour le transport du charbon au Rand est de 25 milles et demi. Aujourd'hui, en Angleterre, sur le North-Eastern Railway, le prix moyen par tonne et par mille est 1,24 pence pour une distance moyenne de 22 milles un quart.

Voici, selon le Conseil légal de la Chambre de commerce de Johannesburg, les véritables prix comparés en octobre 1899.

Viâ	Pour tonne et par mille		
	Normales	Intermédiaires	Marchandises à l'état brut
Le Cap	2,34 pence	1,7 pence	1,6 pence
Etat libre d'orange	2,34 »	1,7 »	1,6 »
Natal	3,24 »	2,28 »	2,21 »
Ligne néerlandaise au Cap et à l'Etat libre d'orange	7,3 »	6,15 »	3,8 »
Natal	4,74 »	3,8 »	2,8 »

La même autorité indique comme il suit les tarifs locaux moyens pour les marchandises normales sur les différents systèmes pour 120 milles.

	Par tonne et par mille
Netherlands Railway	6 pence
Cape Railway	4,3 »
Natal Railway	4 »

Sans vouloir défendre les tarifs très élevés du Netherlands Railway, je crois que la caractéristique de tous les nouveaux chemins de fer desservant les mines est d'adopter des tarifs de transport très élevés. Il est évident que les prix indiqués par M. Hammond ont subi de notables réductions. Selon une autorité, ces réductions représentent dans l'ensemble une économie annuelle de 200 000 livres sterling.

III. — Genèse du banc aurifère

Il est difficile de concilier tous les phénomènes qui se rapportent à l'existence de l'or dans ces bancs rocheux avec une seule des théories d'origine émises jusqu'ici. Le professeur L. de Launay a fait habilement ressortir cette difficulté dans l'intéressante communication qu'il a présentée en juin 1896 à la « Federated Institution of Mining Engineers » et intitulée « Description géologique des mines d'or au Transvaal (Districts de Witwatersrand, de Heidelberg et de Klerksdorp) ». Je suis toutefois d'accord avec M. Hammond pour estimer que c'est la théorie de l'infiltration subséquente qui s'accorde le mieux avec la majorité des faits observés.

IV. — Broyage dans les moulins

En 1898, sur 75 moulins à pilons en marche (les deux autres sont des broyeurs à rouleaux) 41, soit 51,66 %, ont plus de 60 pilons, tandis qu'en 1899 sur 77 moulins à pilons en marche, 43, soit 55,8 % n'avaient que 60 pilons au plus. Il est naturel que plus de la moitié des moulins soient du petit type puisque la superficie minière exploitée par les compagnies de surface qui sont aujourd'hui les principaux producteurs est — ainsi que le fait remarquer M. Hammond — beaucoup moins considérable que celle des niveaux profonds. De sorte qu'on ne peut guère dire jusqu'ici que les moulins à 60 pilons soient « rares sur le Rand ».

En 1898 et en 1899, il n'y avait que 5 moulins à 200 pilons au plus en marche. La tendance est, indubitablement, aux moulins à nombreux pilons, 200 et même davantage ; mais comme tout dépend de la superficie minière de chaque compagnie en particulier, ces moulins sont surtout pour les propriétés à niveaux profonds puisqu'on a coutume de réunir dès le début un nombre suffisant de claims pour permettre l'érection de vastes moulins.

L'extraction de l'or par amalgamation sur des plaques de cuivre tombe rarement aussi bas que 50 à 60 %. En 1898, elle a été de 66 % et en 1899, de 65 % du rendement total.

V. — Traitement par le procédé de cyanuration

En parlant de la concentration au moyen des classeurs hydrauliques, M. Hammond s'exprime ainsi : « environ 10 % de la pulpe récupérée de cette manière consiste en pyrites mélangées avec du sable grossier et l'on obtient une concentration de 4 à 1 ». On a évidemment voulu dire de 10 à 1. La proportion de concentrés produits par le spitzluten varie beaucoup dans les différentes mines ; par exemple, à la « Treasury » elle est de 3,5 ; à la « Consolidated Main Reef » ; 11,3 ; et à la « Nourse Deep », 19,9 % ; tandis que suivant M. Hennen Jennings la moyenne des sept mines subsidiaires du Rand a été de 11,3 % de concentrés pour l'année 1898.

Le principal avantage du double traitement des résidus qui est maintenant universellement adopté sur le Rand ne réside pas tant dans la saturation des sables par la solution que dans leur aération après cette saturation, aération qu'on obtient en les faisant passer du réservoir supérieur dans le réservoir inférieur, ce qui permet d'obtenir une solution plus rapide et plus complète de l'or dans le traitement subséquent. L'allusion à une solution de cyanure à 1 % est sans doute une erreur d'impression ; c'est 0,1 % qu'il faut lire.

VI. — L'AVENIR DES CHAMPS D'OR DE WITWATERSRAND

Les opérations minières on été reprises en mai 1901. La production pour novembre 1901 a été de 39 075 onces d'or fin provenant de 550 pilons, soit 1/10e de la production du Rand pendant les mois de juillet et d'Août 1899 avec 5 950 pilons. On vient d'accorder l'autorisation d'ajouter 100 pilons additionnels chaque semaine ; dans ces conditions, il faudra un peu plus d'un an, c'est-à-dire arriver en janvier 1903, pour que tous les pilons qui étaient en marche en 1899 fonctionnent de nouveau ; et s'il est raisonnable de penser que cette proportion augmentera notablement avec le temps, il faut aussi se rappeler qu'il sera nécessaire de s'assurer le concours de pas mal de milliers d'ouvriers indigènes et qu'on a rencontré déjà, sous ce rapport, de sérieuses difficultés dues en grande partie, à la situation troublée du pays environnant.

Il est juste d'ajouter que lorsque M. Hammond estime que la production redeviendra à peu près ce qu'elle était, un an après la reprise des opérations, il veut parler de la période qui a précédé immédiatement la guerre, car il est manifestement impossible que la situation de l'industrie minière soit redevenue aussi prospère au mois de mai prochain.

Après avoir envisagé avec une confiance légitime la possibilité d'exploiter jusqu'à 6 000 pieds de profondeur et plus tard, peut-être, jusqu'à 8 000 pieds, M. Hammond observe, qu'à son avis, on pourra se livrer à de fructueuses opérations sur une grande échelle pendant une période de 25 ans plutôt moins que plus. Ces deux opinions semblent très contradictoires à ceux qui connaissent les mines de Witwatersrand. Une seule mine parmi celles de la seconde série à niveaux profonds broie actuellement le minerai, à savoir la Robinson Deep. La profondeur moyenne de ces mines est de 2 611 pieds et plusieurs d'entre elles — la Knight Central Limited et la Jupiter par exemple — comptent 30 ans et plus d'existence et sont équipées avec des moulins à 200 pilons.

Il est exacte que l'existence de ces mines remarquablement grandes peut être abrégée plus tard par suite de la répartition d'une partie des claims entre des compagnies voisines ; mais il est assez probable que cette seconde série de niveaux profonds durera au moins 25 ans, plutôt davantage, car il faut se rappeler que l'existence des mines du Rand est évaluée d'après des bases très stables, et que les quelques mines qu'on a épuisées jusqu'ici ont toutes duré plusieurs années de plus qu'on ne l'avait calculé ; on sait, d'autre part, que d'autres mines dont on croyait l'épuisement prochain auront une durée beaucoup plus longue qu'on ne l'avait supposé. C'est sur la persistance de l'erreur qu'on a faite jusqu'ici dans ce sens que je désire appeler l'attention.

De même, le développement et l'équipement, seuls, des mines nécessitant des puits de 4 à 5 000 pieds de profondeurs demandera 6 à 8 ans, même en tablant sur la rapidité avec laquelle ces travaux sont exécutés dans le district.

A propos des observations qui précèdent et considérant la grande superficie du terrain minier qui reste encore à exploiter entre la seconde galerie, série de mines à niveaux profonds de celles qui atteindront peut-être 6 000 à 8 000 pieds, je suis obligé d'arriver à la conclusion qu'on est resté bien au-dessous de la vérité en évaluant la durée des opérations du Rand sur une grande échelle à 25 ans au plus.

Finalement M. Hammond estime que les « réformes économiques dûes à l'établissement d'un meilleur gouvernement auront pour résultat une réduction des frais d'exploitation d'environ 6 schillings par tonne. » Ainsi que je l'ai déjà montré, les frais d'exploitation sur le Rand étaient — avant la guerre — d'environ 20 schillings par tonne, de sorte qu'une réduction de 6 schillings représente une diminution de près de 25 %, économie certainement très remarquable comme conséquence d'un changement de gouvernement. Dans l'histoire de tous les grands districts miniers on voit que les frais d'exploitation diminuent à mesure que leur existence est plus ancienne et que la production augmente. Cette réduction est naturelle et forcée mais elle n'entre pas en ligne de compte dans la question actuelle ; en réalité elle doit être nettement exclue de la prophétie de M. Hammond.

Je ne crois pas non plus, je l'avoue, que les causes indiquées par M. Hammond puissent amener une réduction si sérieuse dans un avenir prochain. Il est certain que grâce aux réformes économiques du Gouvernement on pourra arriver à des réductions et à d'autres plus sérieuses encore par d'autres moyens, mais il est également certain que le changement de Gouvernement et autres causes analogues, auront pour conséquence d'augmenter les charges qui pèsent sur les mines et par suite, d'élever les frais d'exploitation ; on ne sait pas encore jusqu'à quel point cette dernière perte sera compensée par le gain prévu d'abord. Certaines de ces charges sont déjà connues, une partie des autres, sont déjà prévues et on peut être assuré que leurs conséquences seront des plus appréciables.

Estimer aujourd'hui la réduction probable des frais d'exploitation sur le Rand dans un avenir prochain est chose grave et peut avoir de sérieuses conséquences. La simple assertion que cette réduction sera de 6 schillings par tonne, par suite des causes indiquées, n'est pas convaincante par elle même et je me vois obligé de demander à M. Hammond sur quels articles de foi il se base pour établir la croyance qu'il exprime.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE
D'ECHIGO (JAPON)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2841)

L'industrie du pétrole l'Echigo se développe rapidement. Le pétrole d'Amase et de Kamada, jusqu'ici considérés comme les districts pétrolifères les plus considérables d'Echigo, montre, dit-on, des signes d'épuisement et l'attention s'est portée sur le district de Kitano dont les puits qui appartiennent à la compagnie industrielle de Nagaoka ont produit une grande quantité de pétrole depuis l'automne dernier. Deux

des puits ont, paraît-il un rendement quotidien de 1 600 gallons. Le pétrole est amené au moyen de tuyaux à la station de Takada sur la ligne de Thingetsn, située à 10 milles de là.

Une compagnie américaine est sur le point de commencer les opérations dans le district d'Umaya, son matériel étant arrivé à présent. La compagnie a sollicité en février l'autorisation d'installer des tuyaux depuis les terrains pétrolifères jusqu'à la raffinerie de la compagnie située à Naoyetsu, à une distance de 10 milles.

La « Nippon Kerosene C° » fait procéder à des essais de foràge dans le district de Kitano et la » Zowo Kerosene C°, » dans le district de Nashihira.

La « Iwai Company » d'Osaka avec un capital de de 2 000 fait procéder à des forages à Kohaya. La « Koshiyama Kerosene Company, la « Toa Kerosene C° et un capitaliste de Tokio ont acheté plusieurs concessions et commenceront prochainement les opérations.

La Compagnie internationale du pétrole d'Echigo, a introduit sur le marché le pétrole raffiné par la compagnie. En ce qui concerne les prix, le pétrole de Naoyetsu est côté 4 schillings, 2 pence la bonbonne et on peut le donner sur le marché à environ 4 schillings, 11 pence la bonbonne. Actuellement la compagnie a un stock de 455 000 bonbonnes dans l'Echigo.

RELATION ENTRE LES QUANTITÉS DE FER CONSOMMÉS ET LA PROSPÉRITÉ NATIONALE

(*U. S. Cons. Rep.*).

Il est à peu près admis aujourd'hui que la prospérité d'une nation peut être déduite de la consommation de fer par tête. Le tableau suivant renferme non seulement la consommation de fer en Allemagne depuis 1871, mais encore sa production, ce qui augmente encore l'intérêt.

Années	Consommation par tête	Production par tête
1871	47,5	40,8
1872	59,3	43,9
1873	72,3	55,1
1874	52,1	46,9
1876	41,7	43,6
1879	35,1	50,5
1880	39,3	61,2
1882	51,5	74,8
1886	47,3	75,3
1888	66,6	90,0
1890	81,7	97,1
1892	74,3	98,8
1895	71,9	105,1
1896	90,1	121,4
1897	104,1	129,8
1898	105,8	136,6
1899	128,4	150,8
1900	131,7	152,1
1901	90,3	139,5
1902	76,6	149,6

LA POUDRE DE LAIT EN SUÈDE

(*U. S. Cons. Reps.*, juin 1902).

D'après l'inventeur M. Ekenberg, la poudre fabriquée avec le lait écrémé se conserve mieux que celle qu'on fabrique avec le lait pur. Le prix de revient maximum de la poudre de lait est d'environ 1 öre le litre (1/2 penny le gallon) de lait passé à l'exsiccateur.

La quantité de lait écrémé correspondant au beurre produit en Suède est d'environ 600 000 000 kilogrammes et on assure que cela donnerait environ 60 000 000 kilogrammes de poudre de lait.

J. Landin indique comme composition moyenne de la poudre de lait : matière albumineuse, 36 %; sucre de lait, 49 %; graisse 1 %; sels de lait, 7,5 et eau 6,5 %.

A ne considérer que la matière albumineuse, 1 kilogramme de poudre de lait a une valeur nutritive égale à 1,8 kil. de viande désossée provenant de *neat cattle* (bétail), soit presque 3 kilogrammes de blanc d'œuf.

La valeur nutritive réelle est relativement plus élevée encore, par suite de la grande quantité de sucre et des sels de lait contenus dans la poudre de lait.

On estime qu'au prix de 2 à 3 öre le litre (1/2 penny à 1 penny 1/2 le gallon) de lait écrémé, on peut vendre la poudre de lait avec un bénéfice satisfaisant à raison de 70 öre le kilogramme (4,3 pence la livre).

LA PRODUCTION SUCRIÈRE EN ALLEMAGNE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2 845, août 1902).

D'après le compte-rendu publié dans le *Reichstanzeiger* du 12 août, la production de sucre brut s'est élevée en Allemagne, au mois de juin dernier à 7094 gr. tonnes métriques et celle de sucre raffiné à 100 937 tonnes métriques.

La production de sucre brut et raffiné en Allemagne au cours de la période qui s'étend du 1er août 1901 au 30 juin 1902, soit les 11 premiers mois de la campagne sucrière 1901-1902 se répartit comme il suit par rapport à la période correspondante 1900-1901.

	Août 1900 à Juin 1901	Août 1901 à Juin 1902
Brut . . . . tonnes métriques.	1 729 255	2 020 725
Raffiné . . . tonnes métriques.	1 198 480	1 248 463

Nota. — Tonne métrique = 1 000 kilos.

L'exportation du sucre allemand au Royaume-Uni en 1901 s'est élevée à 633 316 tonnes de sucre brut et raffiné contre 554 000 tonnes en 1900. L'année a bien débuté et le prix de 9 schillings 1/4 pence f. o. b. Hambourg soit 88 % s'est maintenu, avec des fluctuations sans importance jusqu'en avril.

Des spéculateurs ont essayé de monopoliser une grande partie du stock de Hambourg afin de dominer le marché et de pouvoir imposer le prix en juillet et en août, à l'époque ou les raffineurs américains sont obligés d'acheter ; mais ceux-ci ont pu se procurer autant de sucre colonial qu'ils en voulaient et les spéculateurs désappointés ont été obligés de vendre à grosse perte ; le produit n° 1 est retombé à 8 schillings 1/2 pence f. o. b. Hambourg ; fin septembre, les prix cotés étaient 7 schillings 4 1/2 pence Hambourg et fin décembre, 6 schillings 6 pence.

On avait craint que le rétablissement du droit sur le sucre raffiné (4 schillings 2 pence) ne diminuât la consommation et, par conséquent, l'importation ; mais ces craintes sont demeurées vaines, car le Royaume-Uni a importé 1 080 000 tonnes de sucre raffiné, soit 100 000 tonnes de plus que l'année précédente.

LE MARCHÉ ANGLAIS
DE SULFATE D'AMMONIAQUE EN 1901

Nous extrayons ce qui suit sur la situation du marché anglais de sulfate d'ammonium du bulletin annuel publié par Bradburg et Hirsch, à Liverpool :

On s'attendait à une baisse générale de prix pour 1901. Le prix moyen a, en effet, été de 10 £. 11 sh. 4 d. par tonne (1), pris à Hull, soit de 10 sh. 8 d. inférieur au prix moyen de 1900. Néanmoins il reste bien supérieur aux cotes de 1895-1898.

Les prix moyens du sulfate d'ammonium et ceux du salpêtre ont varié comme il suit au cours de ces dix dernières années.

Années	Sulfate par tonne	Salpêtre par Centner (2)
1892	10 £ 1 sh. 10 1/2 d.	8 sh. 9 1/4 d.
1893	12 » 11 » 4 1/2 »	9 » 5 1/4 »
1894	13 » 3 » 8 1/2 »	9 » 4 1/4 »
1895	9 » 15 » 4 1/2 »	8 » 2 1/4 »
1896	7 » 18 » 0 1/4 »	7 » 11 1/2 »
1897	7 » 9 » 4 3/4 »	7 » 9 1/4 »
1898	9 » 5 » 7 1/2 »	7 » 6 3/4 »
1899	11 » 2 » 9 3/4 »	7 » 11 3/4 »
1900	11 » 2 » 0 »	8 » 5 1/2 »
1901	10 » 11 » 4 »	8 » 11 1/2 »

Au point de vue des producteurs les affaires n'ont pas été très satisfaisantes. De temps à autre, au début de l'année, en mai et en septembre on a pu compter sur une hausse mais ces espérances ne se sont jamais réalisées. Et l'on ne peut dire que la cause en était due à la cherté relative du sulfate. Le prix moyen du salpêtre à Liverpool était de 8 £. 19 sh. 2 d. et celui du sulfate à Hull, 10 £. 11 sh. 4 d. par tonne ; même en adoptant pour le sulfate les prix de Liverpool 10 £. 15 sh. 6 d., il est bon marché par rapport au salpêtre.

(1) 1 £ par tonne = 2,39 fr. par 100 kilogrammes.
1 sh. » = 0,104 » »
1 d. » = 0,010 » »

(2) Le Centner vaut 100 livres de 500 grammes.

En comparant les prix moyens de mai à décembre, la différence de valeur des deux articles est encore augmentée.

L'offre couvre toujours la demande et les producteurs produisent quelques milliers de tonnes de trop pour pouvoir monter leurs prix.

La production anglaise de sulfate a été la suivante :

	1901	1900	1899	1898	1897	1896
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Usines à gaz .	148 500	142 000	134 000	130 000	133 000	127 500
Hts-fourneaux	16 000	17 000	18 000	17 700	18 000	16 500
Distillation de schistes . . .	36 500	37 000	38 500	37 300	37 000	38 000
Cokeries. . .	19 000	17 000	15 000	11 500	10 000	9 000
Total. . .	220 000	213 000	205 502	196 500	198 000	191 000

Ces chiffres montrent une augmentation constante de la production. Malgré l'extension de l'éclairage à l'électricité et au gaz à l'eau, c'est la production des usines à gaz qui augmente le plus. On attend une nouvelle augmentation due à l'application des procédés Mond à la distillation des schistes.

Les exportations, consignées dans le tableau ci-dessous, montrent la décroissance de la demande française (50 005 tonnes) ; tandis que les expéditions en Belgique et en Allemagne ont augmenté de 9 000 tonnes. L'importation française de salpêtre a aussi diminué.

Exportation anglaise de sulfate d'ammoniaque

	1901	1900	1899	1898	1897	1896
	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
France . . .	6 711	11 733	10 049	15 966	23 116	23 116
Allemagne et Belgique. .	41 623	32 635	33 622	42 232	55 187	43 386
Espagne. . .	36 924	37 515	38 275	31 482	27 185	20 982
Italie. . . .	3 778	4 954	4 715	3 306	3 831	4 146
Etats-Unis . .	10 632	9 529	8 215	4 661	8 864	9 820
Autres pays .	50 535	48 919	45 495	39 289	34 798	34 925
Totaux . .	150 203	145 285	140 371	136 936	152 981	126 025

Les prévisions pour 1902 sont les suivantes.

En ce qui concerne le printemps, tout dépend de la saison, avancée ou tardive. Cette question est particulièrement importante en raison de la situation critique du marché du salpêtre. Si la saison est précoce et que le salpêtre monte, ce qui serait alors probable, le sulfate suivra cette voie.

Sans attacher à cette comparaison plus d'importance qu'elle n'en mérite, il ne faut pas oublier que le sulfate était plutôt bas à la fin de 1901 et que le salpêtre avait monté depuis 1900 de 7 sh. 6 d. par tonne. Il n'y a pas de raison pour que la demande américaine n'augmente pas encore. La consommation est stable et les exportations en Allemagne, d'après les envois de décembre, semblent en augmentation. Ni la demande hollandaise, ni celle des colonies sucrières n'ont baissé. Les exportations en France ne peuvent guère diminuer encore et il n'y aurait rien d'étonnant à ce qu'elles augmentent. On ne doit pas s'attendre, d'une façon immédiate, à une augmentation de production,

d'autre part, les réserves ne sont pas trop chargées ; on peut donc espérer une hausse de prix.

Le bulletin de Bradbury et Hirsch donne encore un aperçu sur les marchés faits chaque mois ; nous en extrayons le résumé suivant :

Janvier. — L'année s'ouvre calmement ; ce n'est que dans la seconde semaine que de grosses livraisons en Espagne et aux colonies élèvent les prix. La consommation locale demeure restreinte. Par contre, des marchands ayant passé de gros marchés cherchent à se couvrir, ce qui empêche une baisse trop considérable. Les prix, au début de 10 £. 15 sh. s'élèvent à 10 £. 17 sh. 6 d. et à 11 £. 2 sh. 6 d. livrable Beckton, février-avril.

Février. — Par suite du mauvais temps, les travaux agricoles sont retardés en Angleterre et en Allemagne. Les prix tombent de 10 £. 16 sh. 3 d. à 10 £. 15 sh. Pour des livraisons ultérieures on cote 11 £. 5 sh., mais pour des quantités peu importantes.

Mars. — Marché faible. En raison de la saison tardive, les consommateurs tirent parti de la situation. On cote finalement 10 £. 10 sh. par tonne, pris à Londres ; 10 £. 12 sh. 6 d., pris à Beckton, avril-juin.

Avril. — Les producteurs ont accumulé de grosses réserves ; aussi, malgré les demandes plus élevées les prix restent-ils bas, au voisinage de 10 £. par tonne, pris à Leith. Livrable en automne on cote : 10 £. 6 sh. 3 d. à 10 £. 10 sh., pris à Leith et 10 £. 5 sh. à 10 £. 7 sh. 6 d. à Beckton.

Mai. — Les réserves ont été vidées en mai et la production reste faible. On peut à peine couvrir la demande. Hausse de 10 £. sh. à 10 £, 12 sh. 6 d., livrable juillet-décembre 11 £.

Juin. — Une réaction succède à la hausse de mai, cette réaction est soutenue par les spéculateurs. Baisse à 10 £. 5 sh. et à 10 £. 17 sh. 6 d. livrable Leith juillet-décembre. Pour janvier-juin 1902, 11 £.

Juillet. — Les prix passent de 10 £. 5 sh. à 10 £. 10 sh. A terme on cote 10 £. 17 sh. 6 d., Leith et, 10 £. 15 sh. Beckton.

Août. — Au début du mois, la demande est considérable ; on put croire, un moment, que les prix allaient monter, c'est cependant le contraire qui se produisit. Le marché faiblit aux ports de l'Est, mais Liverpool maintient ses prix en raison des facilités de transport pour l'Espagne et les Etats-Unis. Les expéditions en Allemagne de Leith et de Londres reprennent de l'importance. On cote 10 £. 10 sh. pris à Hull et 10 £. 7 sh. 6 d. à la fin du mois. Les demandes continuant à affluer on vend à 10 £. 17 sh. 6 d. Leith et 10 £. 15 sh., Londres et Beckton ; le haut prix du salpêtre donne confiance.

Septembre. — Les prix s'affermissent. 10 £. 7 sh. 6 d. à 10 £. 11 sh. 3 d. à Hull ; 11 £ pour livraisons d'octobre 1901 à avril 1902.

Octobre. — La production et la consommation augmentent concurremment. Les expéditions en Allemagne ont été très considérables pendant cette seconde moitié de l'année, par contre la demande française diminue notablement ; elle augmente néanmoins en octobre et dépasse même celle d'octobre 1900 : On cote : 10 £. 12 sh. 6 d. à 10 £. 13 sh. 8 d. A terme 11 £. 2 sh. 6 d. Londres et jusqu'à 11 £. 6 sh. Leith.

Novembre. — Les affaires de ce mois ont été typiques pour l'établissement des prix dans tous les ports. Londres expédie 1 000 tonnes en Espagne. A Hull, hausse de 10 £. 13 sh. 9 d. à 10 £. 17 sh. 6 d. On cote à Beckton, livrable novembre-décembre, 10 £. 17 sh. 6 d. au début du mois, livrable janvier-mars, 11 £. 2 sh. 6 d. Les producteurs écossais offrent à 11 £. 5 sh., livrable au printemps ; mais il ne se fait pas d'affaires à ce prix.

Décembre. — Malgré les fortes expéditions de novembre et bien que les réserves soient faibles, il se produit un tassement. On cote 10 £. 16 sh. 3 d. 10 £. 15 sh., 10 £. 15 sh., 10 £. 13 sh. 9 d., dans les quatre semaines du mois. Les affaires à terme sont peu importantes : 11 £. 2 sh. 6 d., livrable janvier-juillet à Beckton. Les producteurs écossais maintiennent leur prix de 11 £. 5 sh. à Leith.

L'AMMONIAQUE
ET LE NITRATE DE POTASSE EN ALLEMAGNE

(*Foreign Office Annual Series*, nº 2845, août 1902)

L'exportation anglaise d'ammoniaque en Allemagne (33 000 tonnes) a accusé une augmentation en 1901. Le total des importations en Allemagne s'est élevé à 44 407 tonnes (23 000 tonnes l'année précédente). Les chefs de l'union pour la vente de l'ammoniaque en Allemagne étaient d'avis que la baisse subite des prix anglais au mois de mars de l'année précédente n'était qu'une phase temporaire et ils ont remis leurs ventes à plus tard. La sagesse de cette mesure a été démontrée par la tournure que les affaires ont prises pendant les derniers mois. Le temps défavorable de l'année passée a influé d'une façon fâcheuse sur les marchandises expédiées.

Le salpêtre s'est tenu dans des conditions un peu meilleures que le sulfate d'ammoniaque. Les importations se sont élevées à 529 566 tonnes contre 484 543 tonnes l'année précédente et les prix ont passé de 8 marks 80 pfennigs au commencement de l'année à 9 marks vers la fin.

La demande de sulfate d'ammoniaque a augmenté en Allemagne de 13 000 tonnes. Le marché pour l'ammoniaque liquide dont le prix était en moyenne à peu près le même que celui du sulfate d'ammoniaque a été régulier, la quantité totale d'ammoniaque concentrée a été de 2 060 tonnes (1 170 tonnes l'année précédente) et celle d'ammoniaque liquide diluée, 7 459 tonnes (17 713 tonnes l'année précédente).

La production totale de sulfate d'ammoniaque en Allemagne a été de 130 000 tonnes en 1901 ; aux Etats-Unis, 220 000 tonnes.

LE SUCRE AU JAPON

(Foreign Office Annual Series, nº 2841

La lourde taxe de consommation que le Gouvernement japonais proposait d'imposer sur le sucre a donné lieu à des spéculations sur le marché au cours du printemps de 1901, au moment où la production était en pleine activité dans les raffineries de Hong-Kong. Cette activité cessa quand on apprit que la taxe serait appliquée le 1er octobre, ce qui ouvrait la porte aux importations des sucres de betterave du continent et entraînait par suite pour le Japon une perte sensible de revenu.

En juillet, il y eut une certaine reprise de la demande pour les sucres raffinés de Hong-Kong. Les betteraves, cependant, continuèrent à affluer et le reste de l'année, le marché fut encombré de produits.

La crainte de l'affluence des betteraves arrêtait toujours toute hausse sensible des prix et avec les stocks accumulés de ces sucres à la fin de l'année, les prix n'accusèrent finalement qu'une faible amélioration par rapport à ceux de janvier, malgré la taxe de consommation variant de 2 schillings, 1/2 penny à 5 schillings, 8 1/2 pence le picul imposée dans l'intervalle.

Les importations de sucre de Java se sont élevées à 186 500 sacs au cours de l'année dernière et celles de Canton, à 194 000 sacs.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux; par Eug. Prost, Docteur ès Sciences, chargé de Cours à l'Université de Liège, 1 vol. in-8°, contenant 45 figures dans le texte. Prix relié : 12 fr. 50. — Librairie Polytechnique Ch. Béranger, éditeur, successeur de Baudry et Cie, Paris, rue des Saints-Pères, 15, Liège, rue de la Régence, 21.

Ce manuel contient un choix de méthodes pour l'analyse des principaux produits minéraux, naturels et fabriqués, que le chimiste industriel et surtout le chimiste métallurgiste, rencontre le plus fréquemment dans la pratique. L'auteur a décrit les procédés qu'une expérience personnelle lui a montré à conduire à des résultats satisfaisants. Il s'est aussi mis en rapport avec des spécialistes chefs d'importants laboratoires, particulièrement compétents en matière d'analyse industrielle et ce sont les méthodes pratiques, qui lui ont été communiquées que l'on trouve dans ce traité.

Ce n'est donc pas un ouvrage de compilation où le lecteur ne sait dans son analyse à quelle méthode donner le choix et c'est ce qui en fait le mérite. L'ouvrage est divisé en 3 parties. La première partie contient l'analyse des combustibles, des eaux, des minerais, des sels et autres produits industriels minéraux, composés de calcium, aluminium, chrome, fer, manganèse, zinc, nickel et cobalt, mercure, bismuth, cadmium, cuivre, plomb, argent et or, arsenic, antimoine, étain, platine, avec les dosages spéciaux et pratiques concluant à chacun de ces composés.

La deuxième partie est consacrée aux métaux, fontes, fers et aciers.

Travaux pratiques de chimie organique. Méthodes de préparation des substances organiques *enseignées au laboratoire de l'Université de Genève*, par le Dr F. Ullmann, assistant au laboratoire de chimie organique et *privat-docent* à l'Université de Genève, in-8° de 192 pages avec 23 figures. (Vve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe). Prix 6 francs.

L'auteur de ce traité n'est plus un inconnu dans le monde des chimistes : il a, en effet, publié de nombreux travaux fort intéressants dans le domaine de la chimie organique.

Son nouvel ouvrage est appelé à rendre d'importants services, car il résume en un nombre restreint de pages les observations pratiques que M. Ullmann a pu réunir pendant ses fonctions de chef de travaux de chimie organique au laboratoire du célèbre Græbe.

Ce qui distingue ce petit volume des ouvrages analogues, c'est qu'il renferme en outre une partie théorique qui permettra à l'étudiant, avant commencer une opération, de s'orienter pour ainsi dire dans un sujet nouveau pour lui et d'aborder la préparation en toute connaissance de cause.

Enfin, de nombreuses figures, exécutées avec soin, ajoutent encore à la clarté du texte.

En résumé, livre utile et d'un usage quotidien au laboratoire.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR CHIMISTE, licencié ès sciences, géologue diplomé, connaissant parfaitement le dessin, désire situation dans industrie ou laboratoire.

S'adresser au Bureau du Moniteur Scientifique, aux initiales R. J.

JEUNE CHIMISTE **ayant fait stag dans Laboratoire de Chimie Analy tique et dans importante Usine d Produits Organiques, désire plac analogue, mais d'avenir.**

S'adresser A. F. Bureau du Journal.

MANUFACTURE LYONNAISE
DE
MATIÈRES COLORANTES

CORRESPONDANCE

19, Place Morand, 19

TÉLÉGRAMMES

Indul LYON

COULEURS D'ANILINE

Concessionnaire des Brevets de Léopold CASSELLA et C° (Francfort-sur-le-Mein)

SPÉCIALITÉS POUR LAINE. — Ponceau brillant. — Ponceau cristallisé. — Cochenille brillante. — Orseille brillante. — Amarante. — Rouge azoïque. — Rouge rubis. — Roccelline. — Noir Naphtol. — Noir bleu Naphtyl. — Noir Naphtylamine. — Vert Naphtol. — Cyanol. — Thiocarmin. — Bleu solide. — Violet Formyl (violet acide). — Jau solide. — Jaune acide. — Orangé. — Chrysoïne. — Jaune Foulon.— Rouge Foulon. — Vert acide. — Tous les Bleus soluble — Bleus alcalins, etc., etc. — Bleu Lanacyl. — Violet Lanacyl.

SPÉCIALITÉS POUR COTON. — Indazine. — Méthylindone. — Naphtindone. — Bleu Métaphénylène. Bleu Méthylène nouveau. — Couleurs neutres. — Thioflavine. — Phosphine nouvelle G. — Orangé au tannin. — Héliotro au tannin. — Bleus nouveaux. — Crocéines brillantes. — Safranines. — Eosines. — Bruns Bismarck. — Chrysoïdine. Brun pour coton. — Paranitraniline, etc., etc.

COLORANTS POUR LAINE SOLIDES AU FOULON. — Rouge solide Diamine.— Jaune Anthr cène. — Noir Anthracène acide. — Brun Anthracène acide. — Bleu d'Alizarine CS.

COULEURS DIAMINE, teignant le coton directement sans mordançage préalable. — Ecarlate diamine. — Rose Diamine. — Rouge Diamine. — Rouge solide Diamine. — Bordeaux Diamine. — Jaune Diamin — Jaune d'or Diamine. — Jaune solide Diamine. — Orangé Diamine. — Brun Diamine. — Catéchine Diamine. — Cach Diamine. — Bleu Diamine. — Bleu Azo-Diamine. — Noirs Diamine. — Noirs Oxy-Diamine. — Noirs jais Diamine. — Diam nogène. — Bleu Diaminogène. — Violet Diamine. — Bronze Diamine. — Vert Diamine. — Gris Diamine. — Brun Nitraz Diamine. — Noir Nitrazol-Diamine. — **Noirs mi-laine** ainsi que d'autres colorants pour mi-laine **permettant d'obten toutes les nuances sur un seul bain.**

COULEURS IMMEDIATES. — Noir immédiat. — Brun immédiat.

COULEURS POUR IMPRESSION, POUR PEAUSSERIES ET PAPETERIES

AGENCES ET DÉPOTS DANS TOUS LES CENTRES INDUSTRIELS

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE, Anc^t GILLIARD. P. MONNET et CARTIER

Société Anonyme au capital de 6.000.000 de francs

SIÈGE SOCIAL : SAINT-FONS, près LYON

* COULEURS *
* EXTRAITS TANNANTS *
* PRODUITS CHIMIQUES *
* PARFUMS SYNTHÉTIQUES *
* PRODUITS PHARMACEUTIQUES *

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

FÉVRIER 1904

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1904
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Ostéite déformante de Paget ; par J. Batalière.

Achondroplasie ethnique, nains d'aujourd'hui et nains d'autrefois ; par A. Poncet et Lebiche.

Physiologie :

Sur le ferment glycolique ; par F. Blumenthal.

Pathologie interne :

L'historique des récidives de la variole ; par le Prof. W. Ebstein.— Sur le mot influenza et sa signification en médecine ; par W. Ebstein.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1904
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 18
Les gisements d'or d'Arizona ; par M. Joseph Hyde Park 19
Les industries minières et métallurgiques de la Russie méridionale ; par M. H. L. Geissel 20
L'amidon à Hambourg 22
La production minérale de Terre-Neuve 22
La potasse dans le district de Hambourg 24
Le trust de l'alcool en Allemagne 20
Le sucre à Livourne 25
L'industrie du sucre de betterave en Danemark 25
Pâture pour le bétail et engrais, à Pau . 25
Les mines de cuivre de Roumanie 25
Bibliographie 25
Traité des substances minérales ; par Adolphe Carnot, membre de l'Institut, directeur de l'Ecole supérieure des Mines. — Tome second : **Métalloïdes**. — Déjà paru : Tome premier : **Méthodes générales d'analyse** 25
Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1904 26
Diagrammes et surfaces thermodynamiques ; par J.-W. Gibbs. Traduction de M. G. Roy, chef des travaux de physique à l'Université de Dijon, avec une introduction de M. B. Brunhes, professeur à l'Université de Clermont (Série Physico-Mathématique Scientia) 26
Bulletin international ; Etudes chimiques et biologiques ; par les professeurs-docteurs Bohuslav Rayman et Kurel Kruis . . . 26
Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques ; son action sur le calomel ; par le professeur Egide Pollacci, de l'Université de Pavie 26
Petites nouvelles 26
Les Conférences publiques de 1904 au Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin 26
Avis administratif 28
Annonces 27-32

LES GISEMENTS D'OR D'ARIZONA

Par **M. Joseph Hyde Park.**

(*The Engineering and Mining Journal*).

Dans l'*Engineering and Mining Journal* du [4] janvier 1902, on trouve émise l'opinion suivante sous le titre « L'Or et l'Argent en 1900 : « La tentative faite pour réouvrir quelques-unes des anciennes mines d'Arizona a réussi dans certains cas, mais a échoué dans d'autres et le territoire reste dans l'état où il se trouvait il y a un an, au point de vue de la production de l'or ».

Cette assertion est vraie en ce qui concerne la production d'or et d'argent en lingot ; mais elle est loin d'être exacte au sujet de la situation réelle de l'industrie aurifère de l'Arizona. On a constaté au cours de l'année dernière des progrès marqués dans le développement des propriétés minières, et les résultats seront visibles, à la fin de 1902, au point de vue de la production d'or de ce territoire. On s'est livré et on se livre encore à des spéculations folles dans les propriétés aurifères du territoire et, dans un grand nombre de cas, on a acheté des terrains et confié leur exploitation à des compagnies alors qu'on savait que ceux-ci n'avaient qu'une valeur médiocre ou nulle,

Les inconvénients de cette manière de procéder sont actuellement largement compensés par le succès d'une exploitation méthodique reposant sur des bases solides et sûres.

Une couche de calcaire carbonifère à laquelle un certain nombre de gisements aurifères se trouvent directement ou indirectement associés traverse toute l'étendue du Territoire du sud-est au nord-ouest.

Les principales roches situées au-dessous de cette couche calcaire sont le granit et le gneiss.

Les autres roches sédimentaires qu'on rencontre associées à la pierre calcaire sont le grès (qui s'est en maints endroits complètement transformé en quartz) et le conglomérat.

De grandes masses de roche porphyrique, le quartz porphyrique, le trachyte et des bancs de diorite coupent ces roches sédimentaires.

C'est dans ce bassin minier qu'on a découvert les gisements de cuivre les plus considérables.

Les principales mines d'or se répartissent entre quatre districts bien distincts : l'un est situé dans la partie sud-est du Territoire dans le Comté de Cochise, aux environs de Tombstone. La principale mine de ce district est peut-être l'ancienne « Pearce » près de la ville du même nom et qu'on appelle maintenant « Commonwealth Mine ».

Un autre district est situé aux environs de Eucson où les mines s'étendent sur un espace de trente milles au nord et au sud de cette ville.

On pourrait considérer comme faisant partie d'un autre district connu sous le nom « Weaver Mountain Mining District » les mines qui s'étendent d'une manière presque ininterrompue des Weavers Mountains aux Vulture Mountains en suivant une direction légèrement sud-ouest. Ce district comprendrait en outre de la célèbre « Congress Mine », la Mine Octave et celle du Vulture récemment ouverte.

A quarante milles ouest de ce district se trouve le district de la Harqua Halla Mountain, qui comprend la chaîne parallèle des Monts Harcuvar. C'est dans ce district que sont situées les fameuses mines de Harqua Halla qui donnent une grande importance à cette région où l'on se livre actuellement à de sérieuses prospections et à d'actifs travaux d'exploitation.

Dans tous les districts que nous venons de mentionner règne une grande activité et de puissantes compagnies sont en train de s'assurer des mines et des claims avec l'intention de les développer et de les exploiter. Les districts de Weaver Mountain et de Harqua Halla Mountain que l'écrivain a récemment visités renferment de bons terrains et promettent tous deux de devenir des centres producteurs importants.

Un trait caractéristique des filons des Districts de Weaver Mountain et de Harqua Halla Mountain est leur régularité et leur inclinaison constante, à angle aigu. Un grand nombre d'entre eux sont de véritables filons de granit ou de porphyre. Une mine intéressante à visiter est celle de Socorra qui appartient à la « Socorra Gold Company » de Hartford. Conn. Cette mine est située dans le comté de Yuma sur les pentes sud-ouest des Monts Harqua Halla à environ 40 milles en ligne droite au sud-ouest de Wyckenburg, sur le « Santa Fe, Prescott et Phœnix Railroad » et à environ 3 milles 1/2 un peu au-dessus de l'est de Harrisburg.

Le terrain minier consiste en huit claims.

La géologie des pays avoisinant est assez complexe ; la roche principale est un granit recouvert de roches sédimentaires, calcaires et quartz grenu dont les couches sont inclinées à angles aigus.

On a observé une masse de porphyre sur les claims de Henry Clay et de Los Angeles, mais il a été impossible de déterminer exactement leur étendue. Le quartz grenu a été reconnu entre ce porphyre et la pierre calcaire.

La majeure partie de la roche entre le porphyre et la pierre calcaire est du quartz, mais il y a un banc qui est très évidemment un quartz porphyrique.

Le filon minéral signalé sur le claim Henry Clay n'a été découvert qu'accidentellement. On traitait les alluvions pour obtenir l'or qu'ils renfermaient et c'est en enlevant ceux-ci qu'on mit à découvert un filon de quartz. En poussant plus loin les recherches, on reconnut qu'il s'agissait d'un véritable filon métallifère de haute teneur.

Le filon est formé, dans sa partie supérieure par du porphyre et autant qu'on en peut juger, la base est également du porphyre, mais comme on n'a rien rencontré de solide, il a été impossible de déterminer exactement la constitution géologique de la paroi inférieure.

Le filon a une direction d'inclinaison très uniforme, 24° 30′ vers le nord et cette inclinaison demeure la même jusqu'à une profondeur de 250 pieds.

La couche a en général une direction N.-E.-S.-O.

Autant qu'on a pu en juger, il n'existe pas d'affleurement de ce filon à la surface ; le seul endroit où il se trouve à découvert est celui où l'on exploite le placer.

Le filon est pratiquement parfait dans son développement et dans toute l'étendue de son inclinaison, soit 250 pieds, de même que sur une longueur de 160 pieds dans la direction de la couche, aux endroits où il a été percé et mis à découvert au moyen de sondes, il garde son inclinaison de 24° 30′.

Partout où le filon est à découvert, il est gardé de chaque côté par une lisière ou bande argileuse (matière « kaolinisée ») dont l'épaisseur varie de 1/2 pouce à 5 pouces.

On se trouve donc en présence d'un véritable filon et quoiqu'on n'ait pu l'examiner que jusqu'à 244 pieds de profondeur, l'uniformité constatée jusqu'à cette distance et la situation géologique générale, tout tend à prouver qu'il atteint une grande profondeur.

Les travaux de développement qui ont eu lieu sur ce terrain ont tous porté sur le claim de Henry Clay, à l'exception, bien entendu, des travaux nécessités par la détermination de la situation des autres claims.

Çà et là, aux endroits où les sulfures paraissent dominer, on a laissé de grands blocs de minerai.

La compagnie actuelle a élargi l'ancien puits et l'a muni d'une forte charpente jusqu'à un niveau de 150 pieds ; ce puits mesure intérieurement 5 × 8 pieds et il est suffisamment large pour une double voie.

A une distance de 80 pieds, juste à l'est de l'ouverture de ce puits se trouve un autre puits incliné qui a été creusé de manière à suivre la direction du filon.

On peut l'examiner jusqu'à une profondeur de 53 pieds ; mais, au delà, il a été rempli de matériaux de rebut provenant des gradins abattus et sa profondeur est inconnue.

A un niveau de 38 pieds, on peut creuser une galerie sur une longueur de 20 pieds dans la direction sud-ouest. Les autres galeries sont tellement encombrées par les matériaux de rebut qu'on n'a pu y pénétrer. Le filon a été exploité de la même manière en cet endroit que dans l'autre puits à l'aide de galeries d'approche et en abattant des gradins de chaque côté du puits. On ne sait jusqu'où l'extraction a été poussée du côté du nord-est, car on n'a pu ni creuser de galeries d'approche, ni abattre de gradins dans cette direction.

Partout où l'on a pu étudier le filon, on l'a trouvé aussi régulier dans ce puits que dans l'autre.

Un peu à l'est du sud du puits sur le contrefort de la montagne, la situation paraît favorable pour l'érection d'un moulin à pilons ; on a une roche solide de fondation et un emplacement très suffisant pour les déchets. Au-dessous de l'emplacement du moulin se trouve un terrain plat au bord du ravin qui convient très bien pour installer une usine de cyanuration pour le traitement des concentrés. Un moulin à 20 pilons est actuellement en voie d'érection ; aussitôt qu'il sera terminé, on construira l'usine de cyanuration.

La provision d'eau nécessaire pour le moulin l'usine de cyanuration et le service sera fournie par u puits situé dans la vallée à environ 1 mille et demi l'est de Harrisburg et à 16 000 pieds de la mine.

Cette vallée est un terrain de drainage pour un grande partie de cette région montagneuse et i existe une nappe d'eau courante souterraine qu'o peut atteindre au moyen de puits d'une profondeu de 28 à 30 pieds.

Tous ces travaux datent de plusieurs années et l minerai extrait était transporté par wagon jusqu' un moulin à bocards situé à Harrisburg.

Le filon est aussi solide au niveau de 244 pied qu'en n'importe quel point jusqu'à cette profondeu Au niveau de 130 pieds, le minerai a été extrait plu ou moins complètement au moyen de galeries d'ap proche et de travaux d'abattage par gradins sur un longueur de 30 à 40 pieds de chaque côté du puit Des piliers de minerai ont été laissés environ to les quinze pieds pour supporter la toiture. Par en droits, ces colonnes ou supports suivent l'inclinaiso de la couche, de sorte qu'il n'y a pas d'issue ent les galeries.

L'eau est amenée du puits dans de vastes réser voirs d'une capacité de 50 000 gallons qui sont in tallés sur une des pentes de la montagne au-dess du moulin.

Les essais qui ont été faits avec le minerai de filon démontrent qu'on atteindra probablement u moyenne d'au moins 20 000 dollars par tonne. Un gran nombre d'échantillons de sulfures ont été essayés les résultats accusent une valeur de 100 à 130 dolla par tonne.

Depuis que la Socorra Gold Company a commen ses opérations avec activité dans cette région, s'est livré à de nombreuses prospections et on commencé l'exploitation des terrains de sorte qu malgré que le district soit à 40 ou 60 milles du ch min de fer, tout y respire l'activité et le progrès.

LES INDUSTRIES MINIÈRES ET MÉTALLURGIQUES DE LA RUSSIE MÉRIDIONALE

Par **M. H. L. Geissel.**

(*Mining and Metallurgy.*)

Au 1[er] janvier 1899, l'ensemble des compagni par actions était, en Russie, de 1181 avec un capit de 1 736 856 000 de roubles — 300 de ces compagnie représentant un capital total de 531 000 000 rouble s'occupent d'entreprises minières et métallurgique Ainsi le tiers environ du capital engagé dans les co pagnies par actions est employé dans les industri minières et métallurgiques.

Les chiffres suivants feront voir les immens progrès que la métallurgie et l'industrie minière o

réalisés dans l'espace des vingt-quatre dernières années.

En 1877, la production métallurgique de ce pays a atteint la somme de 89 000 000 de roubles contre 113 000 000 de roubles dix ans plus tard, en 1887 ; ce chiffre s'est élevé à 162 000 000 de roubles en 1892, et à 311 000 000 de roubles en 1897.

Le rendement des mines a augmenté dans une proportion plus grande encore. La production de charbon bitumineux a atteint le total suivant pendant les années indiquées :

	Pouds
1877	110 000 000
1887	277 000 000
1892	424 000 000
1897	684 000 000
1898	746 000 000

On exploite surtout le minerai de fer dans la Russie du Sud, où, pendant les dix dernières années, le capital étranger engagé dans ces industries est devenu considérable. Actuellement les principaux districts qui produisent du minerai de fer dans la Russie septentrionale sont :

1° Krivoi Rog et les environs ;
2° Bassin de Donetz ;
3° La presqu'île de Kertch ;
4° Korsack Mogila ;
5° Le gouvernement de Voronège.

Le plus important actuellement est le district de Krivoi Rog. On dit que les gisements renferment au moins 90 000 000 de tonnes de minerai. On a beaucoup parlé dernièrement de l'épuisement prochain des gisements de Krivoi Rog, mais une commission spéciale nommée au Congrès des industries minières de la Russie du sud, qui s'est réuni récemment à Charkoff, après un examen sérieux, a jugé qu'elle était en droit d'affirmer « que la question des stocks de minerai de fer se présentait sous un aspect très satisfaisant à Krivoi Rog, ce qui permettra à l'industrie du fer de compter sur une ample provision de ce produit pendant au moins trente ans encore ».

La production de minerai de fer du district de Donetz augmente graduellement ; ainsi, en 1896, la production totale avait été d'environ 90 000 tonnes ; en 1897, elle s'est élevée à 144 000 tonnes ; en 1898, à 147 000 ; en 1899, à 162 000, et en 1900 la demande des principales usines des environs s'est élevée à environ 200 000 tonnes.

Les gisements de minerai de fer de la presqu'île de Kertch sont très étendus. L'année dernière, on a calculé que le stock de minerai de Kertch s'élevait à environ 345 000 000 de tonnes ; on peut l'évaluer actuellement, sans crainte de se tromper, à 645 000 000 de tonnes.

L'analyse moyenne du minerai de Kertch a donné les résultats suivants :

	Pour cent
Fe	38 à 40
Mn	2 à 4
SiO^2	17 environ
Pb	1
S en très petites quantités, au plus	0,05

On a fait des essais pour fondre le fer avec des alliages de minerais de Kertch et de Krivoi Rog, ceux-ci ont donné des résultats très satisfaisants.

La demande de minerai de Kertch, en 1900, s'est élevée, pour les usines du Sud, à plus de 100000 tonnes.

Malgré l'aspect favorable des chiffres, il faut se rappeler que, par suite de la construction de nouvelles usines à fer, la demande de minerai va augmenter et dépassera 3 500 000 tonnes par an. A cet effet, la commission dont nous avons parlé est arrivée à la conclusion que les principales conditions pour le développement régulier de l'industrie du fer dans la Russie méridionale étaient les suivantes :

— La continuation des droits protecteurs actuellement en vigueur sur la fonte, le fer et l'acier, pendant au moins huit années encore.

— La prohibition de l'importation en franchise de minerai étranger.

— La réduction des tarifs des chemins de fer pour le minerai provenant de Donetz, Kertch, Caucase, Krivoi Rog et de la Russie centrale.

— Des prospections ordonnées par le gouvernement en vue de rechercher de nouvelles sources de minerai de fer pour répondre à la demande des mines du Sud.

Un meilleur matériel de transport dans le bassin de l'Oural sur les lignes desservant les districts industriels pour transporter le combustible minéral.

— La création d'une ligne d'embranchement allant de Nikopol à Ekaterinoslaw pour faciliter le transport du minerai de manganèse aux usines situées dans le bassin du Dniéper.

— Des recherches prescrites par le gouvernement dans le voisinage de la nouvelle ligne de chemin de fer d'Ekaterina qu'il est question de créer, et aussi à Korsack Mogila, près de Berdiansk.

Au cours des quatorze dernières années, le nombre des hauts-fourneaux de la Russie méridionale s'est élevé de 3 à 34 en 1899, et le rendement a passé de 36 000 à 1 250 000 tonnes, soit presque la production de tout l'empire d'Autriche-Hongrie.

Je dois à l'amabilité de M. Modeste Pierronne, le directeur des mines d'Ekaterinoslaw, de pouvoir présenter aux lecteurs de « Mining and Metallurgy » quelques informations sur les hauts-fourneaux et les fours à coke de la Compagnie minière et métallurgique de Kertch. »

La Compagnie Briansk d'Ekaterinoslaw, une des plus importantes et des plus considérables entreprises minières et métallurgiques de toute la Russie, possède une grande partie des gisements de minerai de fer de Kertch. Dans le but spécial de les exploiter, la Compagnie Briansk a fondé, au capital de 10 000 000 de roubles, la Compagnie précédente Kertch.

Les hauts-fourneaux récemment construits à Kertch sont les plus grands de la Russie.

Le haut-fourneau des fonderies Alexandre à Ekaterinoslaw a une hauteur de 88,5 pieds. Le quatrième jour de son fonctionnement, il a produit 150 tonnes de saumons de fer, et on prend des mesures pour obtenir un rendement de 300 tonnes par jour.

Le développement de l'industrie du fer de Kertch a été remarquable. En 1898, la production du district de Kertch avait atteint à peine 1 500 000 pouds ; en 1900, la production a dépassé 36 000 000 pouds, soit un excédent de 600 000 tonnes.

La place importante que tient la Russie méridionale dans l'industrie du fer de l'Empire russe, est rendue évidente par les chiffres suivants qui représentent la production de fer en saumon en Russie, pour l'année 1899 ; la dernière année sur laquelle on ait des rapports.

Russie méridionale	1 354 000
Districts de l'Oural	734 500
Pologne	308 700
Russie centrale	243 300
Russie septentrionale. . . .	32 070
Finlande	21 320
Sibérie	10 000

Ce qui donne un total de 2 703 890 tonnes contre 1 004 800 tonnes en 1891, et 449 170 tonnes en 1880.

L'AMIDON A HAMBOURG

ALLEMAGNE

(*Foreign Office Annual Series*).

D'après l' « Union des Marchands de sucre de Hambourg », 1901 a été, au point de vue économique, l'année la plus défavorable que l'industrie sucrière ait connue jusqu'ici. Les prix sont tombés très bas et quoique, pendant la première partie de l'année les affaires d'exportation aient été assez actives, pendant la seconde moitié, les expéditions ont subi un arrêt presque complet. Les progrès de la culture de la betterave en Europe, les mauvais résultats de la campagne dans les autres pays producteurs, la concurrence du sucre de canne, tout s'est réuni pour causer une grande dépression sur le marché sucrier de Hambourg.

Au cours de 1901, les prix ont été les suivants : pour le sucre disponible au commencement de janvier, 9 schillings ; après le milieu du mois, 2 pence par « *centner* » (110 livres 1/4) ; les cours sont ensuite tombés à 8 schillings 10 pence et sont restés stationnaires jusqu'en avril ; ils se sont alors améliorés graduellement et ont atteint leur maximum, soit 9 schillings 6 pence 1/2 le 20 mai.

En août, les prix se sont maintenus à 8 schillings (contre 12 schillings 2 pence en 1900) ; après quoi, ils sont tombés de plus en plus bas et sont arrivés à la fin de décembre à 6 schillings 4 pence, chiffre inconnu jusqu'ici.

Le total des ventes de sucres a atteint 8 553 00 quintaux, contre 5 600 000 quintaux en 1900 e 5 927 000 quintaux en 1899.

Le total des exportations viâ Hambourg s'est élev à 10 172 300 sacs, contre 9 395 400 sacs en 1900 ; su ce chiffre, environ 2 767 000 sacs ont été exportés au Etats-Unis contre 3 083 700 sacs en 1900 et 2 105 00 sacs en 1899 ; 5 394 800 sacs sont allés au Royaume-Uni, contre 4 727 000 sacs en 1900 et 5 416 000 sac en 1899.

Pour la quantité des produits de la pomme d terre ; l'Allemagne a tout à fait dépassé la Holland sur la plupart des marchés au cours de la dernièr partie de l'année 1901.

On prétend qu'un commerce d'exportation acti n'est possible qu'avec des prix bas et qu'autrement l'industrie allemande ne peut lutter avec la concur rence hollandaise.

Les conditions de l'industrie représentée par le distilleries d'alcool ont une influence très grande, si non décisive à la fois sur la production et sur les pri des produits de la pomme de terre en Allemagne.

L'attention a été attirée à Hambourg sur la néces sité d'établir un meilleur système pour estimer le résultats de la récolte de pommes de terre. Pa exemple, si les marchands avaient été bien au cou rant des excellents résultats de la récolte de sep tembre, ils auraient pu placer une quantité bien plu considérable de leurs produits dans les pays étranger ce qu'ils ont négligé de faire.

Le commerce d'exportation de dextrine provenar d'Allemagne a accusé une nouvelle augmentatio l'année dernière, mais on n'a exporté que des quar tités relativement plus faibles du sucre de raisin.

LA PRODUCTION MINÉRALE

DE TERRE-NEUVE

(*The Engineering and Mining Journal*).

Le rapport de M. James F. Hawley, du Bureau d Mines de Terre-Neuve donne la production de la co lonie, au cours de l'année précédente, comme l'ir dique le tableau suivant :

		1900	1901	Variations	
Minerai de cuivre	tonnes.	70 614	75 358	Accroissement :	4 7
Minerai de fer	tonnes.	320 463	738 206	»	717 7
Pyrites de fer	tonnes.		7 532	»	7 5
Pierre à bâtir	tonnes.	500	5 000	»	4 5
Pavés	tonnes.		500	»	5
Granit	tonnes.	625	3 240	»	2 6
Pierre à chaux	tonnes.		1 300	»	1 3
Pavé	blocs .		140 000	»	140 0
Ardoise	tonnes.	600	2 000	»	1 4
Briques	nombre.	1 000 000	1 305 000	»	305 0
Chaux	barils .		7 800	»	7 8

A ajouter à la production indiquée dans ce tableau, un rendement de 2 755 onces d'or qui figure dans le rapport. Le minerai de cuivre extrait en 1901 s'est réparti comme suit : 36 641 tonnes expédiées à la Grande-Bretagne, 35 167 tonnes à New-York et 546 tonnes à Pictou. En ce qui concerne le minerai de fer, 408 677 tonnes sont allées au Canada, 213 335 en Allemagne, 76 860 tonnes aux États-Unis et 35 830 tonnes à la Grande-Bretagne.

Toutes les pyrites sont allées à New-York. La Grande-Bretagne a pris 6 000 carrés d'ardoise.

Nous empruntons au rapport les remarques suivantes faites par M. Howley au sujet de la production.

La valeur totale de la production de matières brutes dans les mines et dans les carrières a atteint pour l'année 1901 la somme ronde de 1 211 163 dollars, soit un excédent de 419 154 dollars par rapport à l'année 1900.

Le facteur qui a le plus contribué à amener ce résultat est la production considérable de minerai de fer aux mines de Belle Island où elle a atteint un total de 738 206 tonnes qui, correspondant à un nombre équivalent de dollars, n'est inférieure que de 53 893 dollars au chiffre de la production totale de l'année précédente.

Il y a eu également augmentation pour la production de minerai de cuivre. Tilt Cove seul a expédié 74 808 tonnes contre 66 959 tonnes en 1900. Des mines de Little Bay et de Colchester il a été expédié 440 tonnes et de Blo-mi-don mine, York Harbor, 100 tonnes, soit un total de 75 348 tonnes. On verra d'après les anciens rapports que, bien loin de baisser, la production de cuivre n'a jamais atteint un chiffre plus élevé, à aucune époque de l'histoire de l'entreprise minière, excepté en 1899 où elle s'est élevée à 86 957 tonnes.

Ce chiffre s'expliquait ; d'ailleurs, par le retard de la mise en circulation du stock de réserve des années antérieures en attendant la hausse anticipée du cuivre.

La réouverture de la mine de pyrites de Pilley Island par le syndicat d'explorations de Terre-Neuve prouve d'une manière péremptoire que cette dernière mine est loin d'être épuisée.

M. C. F. Taylor signale la découverte de nouveaux filons, on est en train d'opérer à l'aide d'une mèche en diamant pour en démontrer l'existence. En hiver, 150 hommes environ sont employés à l'extraction du minerai et on compte que deux ou trois cargaisons seront prêtes à être expédiées au printemps. Une petite cargaison de pyrites a été exportée de Little Bay au cours de la saison. L'important gisement de pyrites près de Ramah, Labrador, signalé dans le rapport de l'année dernière a commencé à être exploité pendant l'été. Le minerai est, dit-on d'excellente qualité et renferme en moyenne 50 % de soufre, il paraît que le bassin minier a une grande étendue. Le résultat des opérations serait plus satisfaisant sans la brièveté de la saison d'expéditions, cet inconvénient est dû à la présence d'une banquise qui se prolonge assez tard dans l'été.

Un autre dépôt de pyrites dont on s'est procuré quelques beaux spécimens est situé sur une île de St-John's Bay, sur la côte occidentale de Terre-Neuve, mais jusqu'ici le développement n'a pas été suffisant pour permettre de déterminer la valeur des prospections.

Il est agréable de constater que les autres produits minéraux, considérés jusqu'ici comme n'ayant aucune valeur, commencent à attirer l'attention ; et dans certains cas, l'ardeur entreprenante, qu'on a mise à les exploiter commence à porter ses fruits. Cela est vrai surtout pour la fabrication des briques et des ardoises. Il existe actuellement quatre briqueteries en fonctionnement dans les détroits de Smith et de Random dont la production s'est élevée, l'année dernière, à 1 305 000 briques, soit un excédent de 505 000 sur l'année 1901.

Les opérations dans la carrière à ardoise de Wilton Grove, dans le Détroit de Smith, ont été activement poussées pendant toute l'année ; il en est résulté un accroissement considérable dans la fabrication et l'exportation d'ardoise de toiture.

Le rendement a été d'environ 2 000 tonnes correspondant à 6 000 mètres carrés évalués à 22 500 dollars.

On fabrique deux grandeurs d'ardoise : 20 × 10 et 24 × 12. Ce sont les marchés anglais qui ont tout pris ; l'ardoise de la première grandeur est allée à Newcastle ; celle de la seconde à Londres où elle a trouvé une vente facile et des prix rémunérateurs.

Cette carrière est maintenant le centre d'une industrie florissante. Une belle jetée est en voie de construction ; le remblayage est fait avec de l'ardoise de rebut. Des vaisseaux de presque toutes les grandeurs peuvent stationner le long de cette jetée à une portée de fusil.

Jusqu'ici aucun essai n'a été fait pour fabriquer les autres articles auxquels cette ardoise convient également ; mais on va bientôt installer l'outillage nécessaire à cet effet.

L'ardoise est de différentes teintes ; le pourpre sombre domine ; il y a aussi un banc d'ardoise vert pâle d'une texture magnifique.

Cette carrière est immense et fournira un champ d'exploitation à plusieurs générations encore. On a découvert au cours de la dernière saison de nouveaux gisements du même âge géologique que celui de la carrière du détroit de Smith.

Au point de vue des constructions, la supériorité de la pierre indigène, pierre à bâtir, granit etc., commence à s'affirmer. Au cours de la dernière saison, un accroissement marqué se manifeste dans la quantité de matière extraite et utilisée dans les édifices publics et autres constructions en voie d'érection.

La « Reid Newfoundland Company » a mené activement les travaux à sa carrière de granit des Topsails pendant la plus grande partie de l'été. Une importante quantité de la matière extraite a été utilisée pour la construction des ponts ; une autre a été employée pour la nouvelle station Riverhead. La compagnie a également fabriqué 140 000 pavés.

Il est regrettable que le résultat des forages à Parson's Pond pour découvrir de nouvelles sources de pétrole n'ait pas été ausssi satisfaisant qu'on l'espérait. La compagnie a fait des frais considérables pour ces essais.

Les efforts faits en vue de démontrer que le pétrole existe en quantité suffisante pour justifier l'exploitation mériteraient d'être secondés par une subvention du gouvernement.

Si l'on pouvait établir d'une manière évidente, qu'il existe une zône pétrolifère dans cette localité, l'industrie de l'île prendrait une très grande importance, tandis que la cessation des travaux préliminaires aurait pour effet de décourager les nouvelles tentatives et sans impliquer en aucune façon un échec définitif laisserait supposer que le pétrole ne doit pas être considéré comme une des ressources possibles du pays.

Cette conclusion serait fausse et regrettable si l'on tient compte des résultats déjà obtenus.

Parmis les autres minéraux dont on connaît l'existence, on pense que le minerai de chrôme, de manganèse, les pyrites arsenicales, le minerai de plomb, le gypse, le mica et l'amiante pourraient être exploités avec succès.

La production d'or pourrait aussi devenir considérable. Le charbon tient la première place parmi les ressources minérales de l'île et on estime que la production deviendra régulière avant peu.

LA POTASSE DANS LE DISTRICT DE HAMBOURG (ALLEMAGNE)

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2821).

Hanovre. — Par suite d'un ralentissement dans la demande dont la conséquence a été un visu d'effectuer des réalisations, les prix de la potasse ont subi une réduction générale. En somme, les opérations ont donné des résultats favorables et le rendement total a accusé un excédent de 2 500 000 marks.

L'augmentation a été remarquable pour la vente des potasses à bas prix, tandis qu'en 1901, la production de potasse pure a dépassé celle de 1900 de 386 350 doubles « centners ».

La « *Hohenzollern Company,* à Alfeld sur la Seine, après avoir dépensé 300 000 livres en essais inutiles, a découvert une mine de potasse qui promet d'être importante.

Le district de Magdebourg a subi de grosses pertes par suite d'un afflux d'eau dans les mines.

On a découvert dans les mines de Bentheberg, près de Hanovre, une potasse de qualité sans précédent à une profondeur de 3 250 pieds.

Les essais de forage ont échoué jusqu'ici à cause de l'envahissement des eaux.

Sur 20 entreprises de potasse appartenant au syndicat, 12 parmi les plus anciennes ainsi que celle de Carlsfund à Gross Rhüden, de date plus récente, n'ont eu qu'à se louer du résultat des opérations.

Les autres sont en voie de développement, et l'exploitation est entièrement satisfaisante. Huit entreprises indépendantes du syndicat sont occupées à forer des puits.

L'emploi des engrais de potasse se répand, mais on assure que l'Allemagne pourrait en consommer actuellement 23 fois autant qu'elle n'en consomme actuellement.

En 1901, l'Allemagne et l'Amérique du Nord ont pris les quantités suivantes :

	Allemagne	Amérique du Nord
	doubles centners	doubles centners
Chlorure de potassium	686 225	651 311
« Sels d'engrais »	579 260	478 714
Kaïnite	746 241	1 767 083

On trouve des quantités considérables de baryte dans les Monts de Harz, surtout près de Lauterberg et aux environs et dans la Thuringe. Un syndicat s'est constitué dans le but de faire les prix, mais n'y est pas parvenu jusqu'ici. On estime que l'industrie de la baryte prendra un développement considérable dans un avenir très prochain.

Harbourg. — Les importations de Kaolin ont été au-dessous de la moyenne, par suite des embarras financiers qui se sont produits en Allemagne.

LE TRUST DE L'ALCOOL EN ALLEMAGNE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2816).

Le trust de l'alcool n'a pas encore réussi à s'assurer des bases solides. Et il est arrivé à élever le prix de l'alcool et, par suite à augmenter la production en présence de la dépression des affaires et de la consommation ; cet excédent est devenu de la surproduction. Des récoltes exceptionnellement importantes de pommes de terre dont seuls, les distillateurs pouvaient tirer parti, ont favorisé l'accumulation des stocks d'alcool et les prix ont baissé rapidement. La guerre se poursuit acharnée entre le syndicat et les maisons indépendantes dont il menace l'existence.

Les partisans du trust prétendent que sans son influence, les fortes récoltes de pommes de terre auraient aggravé les difficultés d'une situation insoutenable et que, par suite de la consommation croissante d'alcool comme combustible pour les usages culinaires, un débouché pratiquement de durée indéfinie s'ouvre peu à peu pour les distillateurs. De plus, ils affirment que le trust, seul, est en position de régler le prix de l'alcool d'une manière rationnelle soit pour l'exportation, soit pour la consommation intérieure.

Le syndicat porte en lui-même les dangers qui le menacent le plus et il semble manquer des capitaux nécessaires pour mener à bien de semblables opérations.

LE SUCRE A LIVOURNE
ITALIE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2 809).

La quantité de sucre importée à Livourne en 1891 était de 40 218 quintaux; en 1900, elle n'a été que de 4 069 quintaux et, en 1901, elle est tombée à 2 972 quintaux. L'importation du sucre en Italie va probablement cesser complètement. Même le sucre égyptien grossier qu'on importait à une certaine époque pour être utilisé dans les raffineries n'est plus demandé. Les usines italiennes produisent une quantité suffisante de sucre de betterave pour les raffineries italiennes. Ces raffineries produisent actuellement du sucre Macfie 1, 2 et 3 et quoique la qualité puisse être inférieure à celle du vraie Macfie, l'imitation est très heureuse sous le rapport de l'aspect. Ce sucre est désigné sous le nom de « *Macfie Nazionale* ». Le sucre italien a conservé des prix élevés au cours de l'année précédente et on a trouvé possible, en dépit du droit de douanes exorbitant, d'offrir le Macfie anglais à 4 schillings de moins le quintal que le sucre italien; mais l'offre est demeurée sans réponse, car les acheteurs sont venus s'adresser aux raffineries pour tout le sucre dont ils avaient besoin.

L'INDUSTRIE DU SUCRE DE BETTERAVE
EN DANEMARK

(*Rapports consulaires des États-Unis.*)

Les renseignements suivants concernent l'industrie du sucre de betterave du Danemark pendant l'année 1900-1901.

Toutes les usines de sucre de betterave du Danemark sont sous une seule et même direction, à l'exception de celle de Nyköping-Falster qui est une usine coopérative; mais comme elle vend toute sa production à la grande campagne, les producteurs de sucre de betterave du Danemark sont unis, du moins en ce qui concerne le marché.

La superficie cultivée a été de 30 000 acres pendant l'année, et la production s'est élevée à 398 000 tonnes de betterave, soit environ 13 tonnes par acre.

Les recettes totales pour l'année ont été de 3 271 249 couronnes (876 695 doll.) et le gain des producteurs de betterave s'est élevé à 148 606 dollars.

PATURE POUR LE BÉTAIL
ET ENGRAIS A PAU

Foreign Office Annual Series, n° 2 817, juillet 1900.

Le Vice-consul anglais à Pau dit dans son rapport que le gâteau de graines de coton et les autres aliments pour le bétail pourraient trouver un marché dans cette ville, si ces produits étaient introduits convenablement et si on établissait dans le département un dépôt satisfaisant. Le sulfate de cuivre anglais se vend en petites quantités, mais toujours par l'entremise d'agents.

Les engrais artificiels d'un usage courant sont à la fois pauvres et chers; ils arrivent par chemin de fer de Bordeaux et non par mer à Bayonne, quoiqu'il y ait actuellement à Accous et à Lescar, non loin de Pau, des mines de phosphates en pleine exploitation.

Les produits nécessaires à l'agriculture comme le gâteau de graines coton etc., peuvent trouver un débouché plus facile á Pau qu'autre part, par suite du nombre de sociétés coopératives agricoles qui existent actuellement et dont l'administration est animé d'un esprit moins conservateur que le paysan béarnais typique.

LES MINES DE CUIVRE
DE ROUMANIE

(*Board of Irade Journal.*)

Les mines de cuivre de la Dobrudja sont situées dans le triangle qui a pour base le Danube de Macin à Tulcea et pour sommet Hamandji. On trouve dans cette région le fer et le cuivre, ce dernier sous forme de carbonate.

Les explorations se sont limitées jusqu'ici aux quatre points suivants, qui, par leur situation géographique, semblent former un centre d'opérations minières, à savoir, Balabancea Islam-Géafer et Carapelit, près d'Ortachioï et Altan-Tepe, près de Tcheamourli.

Dans les Carpathes, on trouve à Valea-luï-Stan, Valea Choboroasa des pyrites, des pyrites de cuivre et des malachites qui renferment 7 % d'oxyde de cuivre et déposent de l'or après le lavage.

BIBLIOGRAPHIE

Traité d'analyse des substances minérales; par Adolphe Carnot, membre de l'Institut, directeur de l'Ecole supérieure des Mines. Tome second : **Métalloïdes**. Grand in-8 de 821 pages, avec figures, 25 francs.

Déjà paru :

Tome premier : **Méthodes générales d'analyse**. Grand in-8 de 992 pages, avec figures. Broché, 35 fr.; cartonné, 36 fr. 50.

Souscription à l'ouvrage complet en 4 volumes, 90 fr. (Vve Ch. Dunod, éditeur, quai des Grands-Augustins, 49, Paris, VIe).

Le premier volume de cet ouvrage a été consacré à l'exposition des différentes méthodes qui sont appliquées à l'examen qualificatif et à l'analyse quantitative des substances minérales.

Le second volume comprend l'étude analytique des éléments appelés *métalloïdes*, par opposition aux *métaux* qui seront étudiés dans la suite.

L'auteur a jugé bon d'élargir un peu la catégorie assez élastique des *métalloïdes*, pour y faire entrer, à côté des éléments ainsi désignés depuis longtemps, non seulement quelques éléments analogues récemment découverts, mais aussi plusieurs éléments rares, que leurs propriétés ou celles de leurs principaux

composés rapprochent incontestablement des métalloïdes classiques : tels le titane, le tungstène, le molybdène, le vanadium, etc. En outre des analogies chimiques, on peut invoquer pour ce rapprochement l'avantage de placer l'étude de ces éléments avant celle des métaux, du fer, notamment, où la métallurgie moderne tend à les introduire, parce qu'ils en modifient profondément les propriétés, à la façon du carbone, du silicium, du soufre, du phosphore, etc.

L'étude de chaque élément forme un chapitre distinct, où sont exposés successivement son état naturel, ses propriétés et celles de ses principaux composés, mais plus particulièrement de ses composés hydrogénés ou oxygénés. Leurs caractères distinctifs et les procédés de recherche qualitative, appliqués à des quantités plus ou moins notables de l'élément, sont ensuite examinés avec plus de détail. Il en est de même des méthodes de dosage, méthodes pondérales volumétriques ou calorimétriques, ainsi que les méthodes de séparation entre l'élément étudié et ceux dont l'étude a été faite antérieurement.

Dans un assez grand nombre de cas, pour un même problème d'analyse, l'auteur a jugé nécessaire de signaler plusieurs solutions différentes, lorsqu'elles présentaient quelque intérêt, soit au point de vue de la science, soit à raison de leur utilité possible dans des circonstances spéciales ; mais il a donné plus de développement aux méthodes que sa longue expérience lui avait montré être recommandables par leur exactitude, par leur simplicité ou par leur facilité d'exécution.

Plusieurs des sujets traités dans ce volume offrent un intérêt spécial pour l'industrie, pour l'agriculture, l'hygiène, etc. Parmi eux, nous citerons, en suivant l'ordre des chapitres, ceux qui se rapportent à : l'oxygène en dissolution dans l'eau et l'eau oxygénée ; l'ammoniaque et les acides azotiques et azoteux ; l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ; les carbures d'hydrogène, les combustibles minéraux, les cyanures simples ou complexes ; l'acide chlorhydrique, les chlorures décolorants ; les bromures et les iodures ; les fluorures ; les sulfures, les sulfates et autres composés oxygénés du soufre ; les séléniures et tellurures ; les phosphates naturels et les superphosphates ; les composés arsenicaux ; les borates, les silicates variés de la nature et de l'industrie ; enfin les composés et les minéraux du titane, du tantale, du niobium, du tungstène, du molybdène et du vanadium.

La librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins) vient de publier, comme chaque année, l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1904. — Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. P. Hatt : **Explication élémentaire des marées.** In-16 de près de 850 pages avec figures : 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85).

Diagrammes et surfaces thermodynamiques; par J.-W. Gibbs. Traduction de M. G. Roy, chef des travaux de physique à l'Université de Dijon ; avec une introduction de M. B. Brunhes, professeur à l'Université de Clermont (Série Physico-Mathématique Scientia). 1 volume in-8° écu de 100 pages. Prix : 2 francs. G. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris.

Bulletin international. — Etudes chimiques et biologiques ; par les professeurs Dr Bohuslav Rayman et Kurel Kruis, 3e partie. Prague, chez Bursik et Kohout, libraires, Prix : 3 francs.

Les auteurs ont repris les travaux de Janssens et Leblanc sur les noyaux de la levure. Ils ont remplacé l'hématoxyline, pour colorer les noyaux de la levure, par l'alizarine P S de Bayer et Cº, d'Elberfeld. Ils concluent de leur travail que les bactéries ont de véritables noyaux. Les auteurs ont ensuite cherché les origines de la formation de l'alcool amylique, en variant les solutions nutritives.

Neuf épreuves photographiques au gélatino-bromure d'argent donnent à un grossissement de 3 000 les colonies de Bacillus mycoïdes, radicosus, oxalaticus, tumescens.

Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques ; son action sur le calomel ; par le professeur Egide Pollacci, de l'Université de Pavie. Turin, Bona frères, éditeurs.

Ce volume de 161 pages est ce qui a été écrit de plus complet sur ce sujet. L'auteur a entrepris cette étude pour montrer :

1° Que le sulfocyanate de potasse est réellement un constituant essentiel et physiologique de la salive.

2° Qu'une quantité considérable d'acide sulfocyanique se trouve non seulement dans la salive, mais encore dans la muqueuse gastrique et intestinale, dans le suc gastrique, la pepsine, le sang, le lait, l'albumine de l'œuf et l'urine. Le cerveau, la moelle épinière, le foie, les muscles, les tendons, tous les tissus en renferment en quantité notable. Les poissons, les grenouilles, les semences des légumineuses en présentent aussi.

Quant au calomel, il serait absorbé à l'état de sulfocyanate de mercure.

PETITES NOUVELLES

Les Conférences publiques de 1904 au Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin.

Le Conservatoire des Arts et Métiers, sous l'impulsion de sa nouvelle direction, semble vouloir reprendre la tête du mouvement scientifique qu'il a tenu pendant si longtemps. Il y a à peine quelques mois, on inaugurait une nouvelle section à l'exemple de ce qui existe à l'étranger où l'on permettait aux industriels de faire scientifiquement vérifier les ma

tières premières dont ils font usage. Aujourd'hui, ce sont des conférences publiques avec projections électriques à un moment très favorable de la journée (2 heures 1/2) que l'on offre au public. En janvier, le Conservatoire a donné les conférences suivantes :

La Constitution de l'Univers et la Photographie de la voie lactée, par M. P. PUISEUX, astronome à l'Observatoire de Paris. — *Les ondes électriques,* M. VILLARD, docteur ès-sciences, professeur de l'Université. — *Le nivellement général de la France,* par M. Ch. LALLEMAND, ingénieur en chef des mines. — *Les grandes aciéries modernes,* par M. Maurice MÉTAYER, professeur du cours de métallurgie du fer à l'Ecole centrale. — *Les progrès de la télégraphie sans fil,* par M. le capitaine FERRIÉ, attaché à l'Etablissement central du matériel de télégraphie militaire. — *L'Assistance familiale,* par M. Henry BARRAU, secrétaire général du Musée social.

En février et mars, on aura les conférences suivantes :

7 février. — *Le Vitrail,* par M. Lucien MAGNE, inspecteur général des Monuments historiques, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers et à l'Ecole nationale des Beaux-Arts.

7 février. — *Conduite des Chaudière à vapeur au point de vue de la sécurité* (série de trois conférences); Appareils de sûreté ; Construction ; Usure ; Entretien, par M. Charles COMPÈRE, ingénieur, directeur de l'Association parisienne des propriétaires d'appareils à vapeur, membre de la Commission centrale des machines à vapeur.

14 février. — *L'Air liquide,* par M. D'ARSONVAL, membre de l'Institut, membre de l'Académie de médecine, professeur au Collège de France.

14 février. — *Conduite des Chaudières au point de vue de l'économie* ; Fumivorité ; Combustibles, par M. Charles COMPÈRE, ingénieur.

21 février. — *Les Tapisseries des Gobelins,* par M. Jules GUIFFREY, membre de l'Institut, administrateur de la Manufacture nationale des Gobelins.

21 février. — *Revue des principaux types de Chaudières et de Machines,* par M. Charles COMPÈRE, ingénieur.

28 février. — *Les Turbines à vapeur,* par Georges HART, ingénieur attaché au Service maritime du Chemin de fer du Nord.

28 février. — *Rapports de l'Assistance publique avec les Œuvres d'initiative privée,* par M. Henry BARRAU, secrétaire général du Musée social.

6 mars. — *La Sécurité dans les Théâtres,* par M. J. GUADET, inspecteur général des Bâtiments civils, professeur à l'Ecole nationale des Beaux-Arts.

6 mars. — *Les nouveaux Aciers et leurs applications,* par M. Georges CHARPY, directeur des Forges de Saint-Jacques de la Société Châtillon-Commentry, à Montluçon (Allier).

13 mars. — *Le Viaduc du Viaur,* par M. Paul BODIN, ingénieur en chef du Service des constructions métalliques à la Société de constructions de Batignolles, ancien président de la Société des Ingénieurs civils de France.

20 mars. — *Les Machines frigorifiques et leurs applications,* par M. G. RICHARD, ingénieur civil des Mines, agent général de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale.

20 mars. — *L'Hygiène industrielle,* par le D[r] HEIM, professeur agrégé à la Faculté de médecine de l'Université de Paris, chef de Section au Laboratoire d'essais du Conservatoire.

27 mars. — *L'Office national de la Propriété industrielle,* par M[e] Claude COUHIN, président de l'Association des inventeurs et artistes industriels, avocat à la Cour d'appel, membre de la Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle.

27 mars. — *Les machines à calculer,* par M. D'OCAGNE, ingénieur des Ponts et Chaussées, professeur à l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

On voit que les savants les plus compétents apportent leur concours à cette œuvre qui doit ramener

le public industriel vers le Conservatoire des Arts et Métiers. Il trouvera là les conseils qui lui sont nécessaires sans crainte d'être exposé de se voir rançonné comme plusieurs l'ont déjà été, au grand détriment de leur industrie, en s'adressant à des farceurs sans connaissances techniques, si non sans appétits. Ceux-ci jouaient, vis-à-vis d'eux, le rôle d'entôleurs scientifiques, grâce à la réclame qu'ils se faisaient faire d'autre part dans les journaux politiques, qui les donnaient au public comme de grands savants se prêtant complaisamment à des interwiews répétees et fructueuses quand un industriel alléché leur tombait entre les griffes. Nous en avons connu un, au Hâvre, qui a eu toutes les peines du monde à s'en débarrasser.

AVIS ADMINISTRATIF

Le Maire de la Ville de Saint-Etienne porte à la connaissance des intéressés qu'un emploi de professeur de chimie est vacant à l'Ecole Municipale de chimie et de teinture de cette ville.

Les cours de cette Ecole ont lieu tous les soirs à 8 heures.

Le traitement de début du professeur est fixé à 1 800 francs.

Les candidats devront être français ou naturalisés et jouir de leurs droits civils et politiques.

Les demandes devront être adressées au Secrétariat de la Mairie avant le 20 février 1904 (dernier délai), en y joignant copie des titres obtenus.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE
(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE FÉVRIER 1904
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La gélatine comme hémostatique; par le Prof. W. Lœbisch.

Physiologie :

Reach : Contribution à l'étude de la digestion et de l'absorption stomacale des substances protéiques. — Abderhalden et Falta : Constitution des matières albuminoïdes dans le cas d'alcapeptonurie. — Arkavine : Action du chlorure de baryum sur l'organisme. — Phenomenov : L'adrénaline en gynécologie.

Pathologie interne :

Les exanthèmes dus aux injections de sérum antidiphtérique ; par Oberwinter.

Bactériologie :

L'agent pathogène de la syphilis ; par Max Joseph. — Castellani : Sur l'étiologie de la maladie du sommeil des nègres.— Fichter : Notes sur la culture du bacille de l'influenza.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MARS 1904
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 34
Les mines de nickel de l'Ontario septentrional; par M. A. Mc Charles 35
L'industrie du ciment de Portland aux Etats-Unis 36
Les cristaux et l'huile de menthe au Japon 36
La fabrication des cyanures 36
Extraction de l'or dans la République de l'Equateur 38
L'industrie de la potasse en Allemagne . 38
Histoire de la production du charbon d'anthracite 39
Culture de la vanille dans l'Afrique orientale allemande 39
Le charbon à Vladivostok 40
Les mines de plomb et d'arsenic dans les Pyrénées 41
Fabrication de l'électro-acier en Suède . 42
La production de bismuth des Etats-Unis 42
L'iode au Chili 42
Bibliographie 43
Physique du globe et de météorologie; par M. Alphonse Berget, docteur ès sciences . 43
Table des matières 43
Table des planches 44
Annonces 43-48

LES MINES DE NICKEL
DE L'ONTARIO SEPTENTRIONAL

Par **A. Mc. Charles**

(*The Engineering and Mining Journal.*)

La première année du nouveau siècle a été le commencement d'une nouvelle époque de progrès plus suivis dans l'exploitation des mines de nickel de Sudbury. Pendant les années précédentes, toutes les opérations sérieuses étaient limitées aux mines et aux établissements d'une seule compagnie, de sorte que le rendement — à chaque saison — restait à peu près le même. Mais au printemps de 1901, l'installation de la belle fonderie de la Compagnie de Mond Nickel s'est trouvée terminée. A l'exception des premières semaines de début, la nouvelle exploitation a, depuis, fonctionné avec succès et traité chaque jour de 150 à 200 tonnes de minerai pour le transformer en un nickel mat de qualité supérieure. La Victoria ou mine principale de cette compagnie est une source abondante et précieuse d'excellent minerai renfermant environ 6 % de nickel et de cuivre mélangé et qui représente un rendement extrêmement productif.

Sous le capitaine Hixon, frère du Directeur local, la mine a été exploitée de la manière la plus systématique et la plus intelligente jusqu'à la cinquième couche d'un solide minerai massif. On a découvert, d'un côté de la mine principale, un gisement séparé de minerai semblable. sans rapport apparent avec les autres et il est très probable que des ramifications du même genre existent dans quelques-unes des autres mines du même district.

La Mond Nickel Company possède un autre territoire minier important à Garson, à 9 milles au nord-ouest de Sudbury, mais on n'a guère procédé jusqu'ici qu'à des travaux d'essai faute d'une ligne de chemin de fer passant à cet endroit.

A l'exception des travaux préliminaires, il est impossible de commencer quoi que ce soit dans une mine sans facilités de transport et le coût de la création des voies ferrées dans un pays si rocheux est passablement élevé.

La *Lake superior Power Company* (*syndicate of Sault Sainte-Marie*) a ouvert la mine Gertrude à Creighton et pendant un certain nombre d'années n'a traité et expédié en fait de minerai que juste quelques camions pour servir d'échantillons d'expérience.

Mais cette compagnie a acheté deux autres mines de nickel en 1901, la mine Elsie à Mckim et la mine Jarvis près du lac Wahnapitae. Les trois mines renferment du minerai de haut rendement et on a extrait dans les deux premières près de 15 000 tonnes de minerai pendant la dernière saison. La majeure partie du rendement de ces mines, au lieu d'être expédié à Sault Sainte-Marie, comme il avait été décidé tout d'abord, sera transformé en nickel mat à la fonderie des trois hauts fourneaux qui est sur le point de fonctionner près de la mine Gertrude.

Mais la *Lake superior Power Company* a fait aussi une chose exceptionnelle pour le développement de quelques unes des premières mines de nickel du district de Sudbury en construisant la première partie de la ligne de chemin de fer *Manitoulin et North shore* de Sudbury à la mine Gertrude.

Cette route, une fois terminée, traversera la majeure partie du territoire minier presque d'un bout à l'autre et sera d'un avantage incalculable pour le district tout entier.

La première partie, déjà construite, n'a que 13 milles de long, mais son parcours a été soigneusement réglé de manière à desservir six mines importantes renfermant la masse de minerai la plus importante de toute l'étendue des gisements, et quoique — jusqu'ici — on n'ait encore exploité que trois de ces mines, on dit que la voie ferrée a déjà donné de bons résultats la première année.

C'est peut-être le petit chemin de fer le plus commode du continent américain et le train s'arrête pour laisser monter ou descendre même un seul prospecteur ou autre voyageur à n'importe quel point de la ligne.

La dernière année de l'existence de la *Canadian Copper Company*, en tant qu'entreprise indépendante, a été de beaucoup la plus importante au point de vue des affaires et des progrès réalisés dans l'histoire des quinze dernières années du district de Sudbury.

Le succès de cette compagnie, là ou tant d'autres compagnies ont échoué, est dû à plusieurs causes, mais surtout à l'heureuse chance d'avoir eu à exploiter dès le début la petite mine de Copper Cliff, dont le minerai — d'excellente qualité — permettait de traiter en même temps et avec avantage les minerais des autres mines de la Compagnie. Il n'est que juste d'ajouter, sans vouloir faire une notice nécrologique, que cette bonne et ancienne compagnie a montré, du commencement jusqu'à la fin, une loyauté en affaires qui lui a valu le succès et l'estime générale.

La fonderie de la *Canadian Copper Company* a pris une grande extension depuis l'année passée et pourtant il lui a été impossible de traiter la totalité du rendement des mines de la Compagnie, par suite de l'ouverture de la mine Creighton qui est, à n'en pas douter, le plus important gisement de minerai de cuivre et de nickel de tout le district. Il existe d'autres mines d'où l'on retire un minerai d'un rendement satisfaisant, quoique moins élevé. L'histoire de cette mine Creighton est assez intéressante. Un jour d'automne, en 1886, Henry Ranger — le vétéran des prospecteurs — dans une de ses promenades solitaires, et n'ayant pour bagage qu'une couverture, un peu de gruau et un vieux fusil, se trouvant du côté sud-ouest du territoire de Snider grimpa sur un morne de granit élevé et, jetant les yeux autour de lui, vit — à une petite distance vers l'ouest — près d'un marécage humide, une montagne géante, rouge, qui s'étendait presque du nord au sud. Il s'y rendit et découvrit le territoire minier le plus riche de l'Ontario et même, jusqu'ici, du monde entier. Mais

par suite de machinations, il perdit tout intérêt dans cette mine merveilleuse et n'en tira jamais un dollar.

Vers la fin de l'année dernière, on annonça, pour la première fois, la formation d'un trust du nickel qui est actuellement connu sous le nom de *Compagnie Internationale du Nickel.*

Mais cette annonce n'a suscité aucune alarme dans le district de Sudbury, c'est plutôt le contraire qui s'est produit et le changement a été bien accueilli par la plupart des autres propriétaires miniers.

L'entreprise de la nouvelle Compagnie est vaste, mais non immense et ne comprend jusqu'ici que les territoires miniers et les usines qui appartenaient à la Compagnie Canadienne du Cuivre, c'est-à-dire même pas la moitié des gisements du district susceptibles d'être exploités. Elle n'est pas plus importante, sous tous les autres rapports, que les entreprises de la même région appartenant à d'autres compagnies ou encore entre les mains de propriétaires particuliers et qui sont à vendre.

L'usine d'essai installée à la station de Washington par la *Nickel Copper Company* de Hamilton, dans l'Ontario, pour traiter les minerais de cette mine par un nouveau procédé de grillage a complètement échoué et les opérations minières de cette compagnie dans le district ont eu la même fin malheureuse.

L'INDUSTRIE DU CIMENT
DE PORTLAND AUX ÉTATS-UNIS

(*Board of Trade Journal.*)

Dans un volume publié par le « Bureau Géologique », touchant les ressources minérales des Etats-Unis pendant l'année 1900, on trouve des renseignements significatifs sur les progrès de l'industrie du ciment de Portland dans ce pays.

A l'époque actuelle, les plus importantes usines à ciment sont établis dans la Pensylvanie et dans l'Etat de New-Jersey, et l'industrie se développe rapidement dans les Etats de l'Illinois, du Michigan, de New-York, de l'Ohio, du Colorado, d'Indiana et du Texas.

Les autres Etats où l'on se prépare à fabriquer le ciment de Portland sont le Kansas, la Virginie, la Géorgie et la Virginie occidentale.

En 1890, il y avait, aux Etats-Unis, 16 usines produisant plus de 335 000 tonneaux.

En 1894, 24 usines ont produit plus de 789 000 tonneaux. En 1899, 36 usines ont produit plus de 5 600 000 tonneaux, tandis qu'en 1900 il y avait 50 usines produisant 8 482 020 tonneaux, soit plus que le total des produits indigènes et des importations réunis pendant l'année 1899.

Le taux moyen de l'accroissement constaté d'année en année a été de plus de 40 % et la valeur de la production a atteint 9 280 000 dollars en 1900.

Les importations du ciment de Portland sont restées les mêmes pendant les onze dernières années; le total en 1900 a été de 2 300 000 tonneaux.

LES CRISTAUX
ET L'HUILE DE MENTHE AU JAPON

(*Rapp. Cons. des Etats-Unis*, vol. LXVIII, N° 257.)

Dans une récente publication des *Nachrichten für Handel und Industrie*, on lit :

Les chiffres concernant l'exportation d'huile de menthe du Japon pour les années 1897-1899 sont indiqués comme suit :

Années	Quantité	Valeur
	Grammes	Dollars (1)
1897	16 125 600	27 868
1898	11 886 600	25 917
1899	18 363 000	36 415

L'exportation de cristaux de menthe pour 1898 et 1899 se répartit de la manière suivante :

Pays	1899		1898	
	Grammes	Dollars	Grammes	Dollars
Les Indes Anglaises.	2 065 800	9 510	1 317 600	5 216
France	2 604 000	9 722	327 000	1 016
Allemagne	6 301 200	21 875	2 997 000	10 337
Grande Bretagne. .	4 522 200	14 744	2 079 000	6 949
Hongkong	5 737 800	21 294	7 204 200	24 776
Etats-Unis	6 120 600	21 634	1 377 000	4 419
Autres pays . . .	11 400	36	52 200	176
Total. . . .	27 363 000	98 815	15 354 000	52 889

C'est dans les champs situés à environ 2 000 pieds au dessus du niveau de la mer que la culture de la menthe, appelée en Japonais *hakka*, donne les meilleurs résultats ; la plante est soumise à un traitement primitif de distillation ; après quoi, l'huile est envoyée, à l'état impur, aux marchés d'exportation dont le plus important est Yokohama. Là, grâce à une méthode très simple, on sépare environ 10 % d'huile sous forme de cristaux d'huile de menthe et on exporte le résidu sous le nom de « still ail » (huile stable) qui contient environ 10 % d'huile de menthe pure.

LA FABRICATION DES CYANURES

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Un intérêt croissant s'attache actuellement à la fabrication des cyanures, surtout considérée à deux points de vue distincts : l'application très répandue du sel de potassium dans l'industrie aurifère et la récupération des composés de cyanogène provenant de l'oxyde des usines à gaz, substance qui les renferme sous des formes et dans des proportions variables.

Il n'y a pas grand'chose de nouveau à dire sur l'emploi du cyanure de potassium dans l'extraction de l'or. C'est plutôt la préparation de ce corps et celle des autres cyanures importants qui nous occupe au-

(1) 4 dollars 2/3 = 1 livre sterling.

jourd'hui ; le degré d'attention que les chimistes industriels et les ingénieurs du gaz accordent à cette question depuis quelques années semble dénoter que des considérations et des remarques générales sur la situation actuelle ne seraient pas sans intérêt pour ceux qui n'ont de ces matières que des connaissances classiques et en ignorent le côté pratique basé sur les recherches actuelles.

Quoique les deux éléments dont se compose le cyanogène, le carbone et l'azote ne s'unissent pas, même sous l'action de l'étincelle électrique, la combinaison s'effectue lorsque certaines substances azotées sont chauffées avec un alcali.

C'est l'ancienne méthode commerciale ; on peut aussi obtenir le cyanure de potassium en faisant passer un courant d'azote sur un mélange chauffé de carbone et de potasse.

Pendant longtemps on a préparé le cyanure du commerce par la méthode mentionnée plus haut ; les matières brutes employées étaient la corne, des rognures de peaux, de la laine de rebut ; le sel obtenu était du ferro-cyanure de potassium plus facile à avoir à l'état de pureté que le cyanure de potassium déliquescent.

Toutefois, ainsi que nous l'avons dit plus haut, une transformation complète s'est produite dans la fabrication des cyanures, et l'oxyde épuisé provenant des usines à gaz est utilisé actuellement sur une grande échelle par les entreprises industrielles qui achètent l'oxyde dans ce but et aussi par les usines à gaz qui exploitent l'oxyde qu'elles produisent.

C'est le ferro-cyanure de potassium qu'on fabrique en général et, jusqu'à ces derniers temps, on employait de grandes quantités de ce sel pour la fabrication du cyanure de potassium. Ce mode de préparation a subi toutefois une modification ces derniers temps, due à la fabrication du cyanure de potassium par le sulfocyanure, selon un procédé breveté de l' « United Alkali Company ».

Ce procédé permet d'obtenir le sel à meilleur compte et quand nous examinons les prix courants du marché, il est difficile de comprendre comment on peut arriver à gagner quelque chose en fabriquant avec le ferrocyanure.

Le ferrocyanure est coté 5 1/2 pence la livre et aujourd'hui le cyanure de potassium est tombé à environ 9 pence la livre ; il n'y a pas encore longtemps, on le vendait 2 schillings la livre. Ce chiffre permettait de fabriquer dans des conditions assez favorables, mais l'écart entre 5 1/2 pence et 9 pence n'est pas assez grand pour qu'on puisse considérer cette affaire comme étant d'un bon rapport.

Naturellement, le cyanure de potassium n'est pas le seul sel demandé, car l'industrie textile absobe une bonne partie du ferrocyanure et la préparation du bleu de prusse représente une fabrication importante.

On peut se demander, toutefois, si l'activité qu'on déploie actuellement pour récupérer les cyanures de l'oxyde résiduel n'amènera pas un encombrement sur le marché et ne fera pas baisser davantage le prix des produits.

Parmi les usines à gaz qui produisent actuellement le ferrocyanure, on peut mentionner celles de Birmingham et d'Edimbourg ; une ou deux grandes distilleries de goudron en produisent également d'importantes quantités.

Ces distilleries achètent leur oxyde à différentes usines à gaz ; le prix varie suivant la teneur en cyanures.

Jusqu'à ces derniers temps, cet oxyde était généralement brûlé par les fabricants d'acide sulfurique et l'oxyde de fer résiduel était utilisé comme minerai de fer. Naturellement, une grande quantité de ce produit est encore utilisé de la même manière, puisque, seul l'oxyde renfermant une proportion élevée de cyanogène trouve facilement à se vendre pour tout ce qui ne concerne pas la fabrication des acides.

Lorsque les compagnies du gaz utilisent leur ammoniaque pour préparer du sulfate et fabriquent l'acide sulfurique dont elles ont besoin, il reste à savoir quelle est la manière la meilleure de disposer de l'oxyde épuisé : soit l'utiliser comme matière première en le cédant aux fabricants d'acides, soit le vendre aux fabricants de cyanures, si, toutefois, on ne s'en sert pas sur le champ pour préparer du cyanure.

Ces questions, toutefois, doivent être envisagées selon les circonstances particulières qui entourent chaque cas et il n'y aurait aucun avantage à établir une règle fixe.

Lorsqu'on peut se procurer à bon compte d'autres composés du soufre et que l'oxyde épuisé est riche en cyanures on aurait probablement avantage à laver l'oxyde pour obtenir des cyanures ou à le vendre pour ce même usage ; mais on conçoit facilement qu'il peut y avoir des cas où il est préférable de sacrifier les cyanures et d'utiliser le soufre.

Les cyanures n'existent pas sous une forme simple ou unique dans l'oxyde épuisé ; ils prennent des formes diverses, depuis le bleu de Prusse jusqu'au sulfocyanure d'ammonium et leur détermination n'est pas sans présenter de grandes difficultés.

Lorsqu'on emploie l'oxyde à la préparation des acides, les cyanures, sous quelque forme qu'ils existent, sont convertis par la combustion en acide carbonique et en azote libre ; les sulfo-cyanures donnent naturellement en plus de l'acide sulfureux. Quoique les clarifiants absorbent une bonne partie du cyanogène du gaz brut, il en passe cependant une certaine quantité dans le gazomètre ; on a reconnu, en effet, que le gaz pouvait renfermer jusqu'à une once d'acide cyanhydrique par 1000 pieds cubiques.

Des méthodes ont été proposées et, jusqu'à un certain point, adoptées pour séparer les composés du cyanogène du gaz brut au moyen de laveurs rotatifs placés à l'ouverture de l'appareil qui sert à distiller le goudron, mais quoique nous puissions nous tromper, il nous semble que la quantité de cyanure qui entre dans le commerce de cette manière et provient de cette source est bien faible par rapport à celle qu'on retire de l'oxyde épuisé ou des différents mélanges spéciaux qui sont employés à la place de l'oxyde de fer dans la purification du gaz.

On ne sera pas étonné d'apprendre que le détail des procédés employés par les différents fabricants de prussiate jaune et de cyanure de potassium soit actuellement tenu jalousement secret. Il est, par conséquent, assez difficile d'arriver à une connaissance précise de l'état actuel des choses. Il est certain, cependant, que bien peu des brevets qui ont été pris pourront être exploités industriellement; ceci non seulement à cause des difficultés qu'on peut appréhender au point de vue technique, mais aussi parce qu'il ne serait pas facile de prouver devant un tribunal la validité des brevets pris, si l'on venait à contester le droit de priorité.

En ce qui concerne les brevets récents, celui de Grossman ne semble pas mériter la restriction que nous venons d'émettre, quoique nous ne soyons pas à même de dire si les assurances optimistes du breveté seront confirmées par les résultats de la pratique. Dans ce procédé, l'ammoniaque représente la matière azotée, son action combinée à celle d'un sulfure alcalin amène la formation directe du cyanure alcalin correspondant.

Il se produit toujours une certaine quantité de cyanogène au cours de la fabrication de cendre noire dans le procédé Leblanc; mais les nombreux essais qui ont été faits pour le récupérer n'ont donné aucun résultat satisfaisant.

EXTRACTION DE L'OR
DANS LA RÉPUBLIQUE DE L'ÉQUATEUR

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Les Mines de Zaruma sont actuellement les seules mines d'or placées sous le contrôle de Capitaux Américains dans la République de l'Equateur. Ces mines sont situées dans le district de Zaruma, province d'El Oro, à environ 6 milles Sud Est de Guayaquil, dans la Cordillère Occidentale des Andes, entre 2 500 et 4 000 pieds d'altitude et à 3° 45 de latitude Sud.

Le district renferme de nombreux filons d'or exploités autrefois, pour la plupart, par les Espagnols il y a cent ans.

Les principaux filons ont une largeur de 1,5 à 6 mètres. L'inclinaison ordinaire du roc est de 75° Est; un système s'étend du Nord-Est au Sud-Ouest; l'autre faille s'étend du Nord-Ouest au Sud-Est. La roche est de formation andésitique.

Le minerai est formé en grande partie de quartz bleu et blanc qui renferme environ 10 % de surplus de fer, de cuivre, de zinc et de plomb. On rencontre parfois l'or à l'état libre. L'oxydation se produit très rapidement à l'air.

Il est nécessaire de n'employer que des méthodes n'exigeant pas de bois, à cause de la rareté de ce produit et de son prix naturellement élevé. Le bois ordinaire de cette région pourrit au bout de quelques années.

Les minerais sont traités dans un moulin à 40 pilons du type ordinaire, les pilons de 850 livres chacun; la pulpe passe sur trois plateaux de cuivre de 5 pieds pour l'amalgamation extérieure et ensuite dans des cuves de cyanure en acier. L'amalgamation assure environ 30 %; 80 % du poids de la pulpe (la différence est du limon) donnent 70 % d'or par la méthode au cyanure.

Le limon et l'eau sont séparés dans de grandes écluses, à côté des cuves. On emploie une solution de cyanure à 0,075 %.

La métallurgie de ces minerais présente tant de cas particuliers que l'expérience constante pratique n'a pas grande utilité; l'extraction n'a donné pendant longtemps que de médiocres résultats.

Le transport s'opère au moyen de mules et les frets varient entre 1 et 2 dollars les 100 livres, selon l'époque de l'année et la catégorie des marchandises. De janvier à avril, la saison pluvieuse rend les routes très difficiles.

Le salaire d'un ouvrier indigène ordinaire est de 0,50 dollar d'or tandis que le mineur indigène reçoit de 0,50 cent à 2 dollars par jour, selon un système de contrat.

Les moulins n'ont rien de particulier, mais les difficultés métallurgiques qu'on a rencontrées jusqu'ici feraient à elles seules l'objet de tout un article. Par suite des difficultés de transport, on ne peut pousser la construction et le développement de l'exploitation comme on a l'habitude de le faire aux Etats-Unis. Cependant les frais ne diffèrent pas notablement de ceux des entreprises semblables situées dans le Nord et une direction intelligente peut venir à bout des plus grandes difficultés. Le climat est sain, étant donné la latitude. La malaria est fréquente, mais grâce à des précautions convenables, nos soldats étrangers n'en ont, relativement, pas beaucoup souffert. Les nuits sont toujours assez fraîches pour qu'on ait besoin de couvertures et, dans la journée, la chaleur n'est pas étouffante.

La température varie entre 60° et 90° F.

L'INDUSTRIE DE LA POTASSE
EN ALLEMAGNE

(*Foreign Office Annual Series*, N° 2851.)

L'industrie de la potasse s'est, depuis le commencement, régulièrement développée au point de vue de la production et de la vente. Au cours de l'année dernière les entreprises se sont trouvées en situation d'augmenter leur rendement total de sels de roches qui a passé de 30 370 000 centners métriques, à 34 850 000 centners métriques; dont 20 460 000 centners métriques (1900 : 18 790 000 centners métriques) pour les usages industriels et 14 390 000 centners métriques pour les usages agricoles.

Ce développement est dû en premier lieu à ce que l'Allemagne, avec sa production de sels de potasse, possède un monopole. Il a été aussi sensiblement favorisé par la ligne de conduite prévoyante des industriels qui ont su comprendre les avantages d'une

entente organisée il y a vingt ans sous le nom de « Syndicat de la vente des potasses ».

La consommation totale de potasse pure, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur, a passé de 1889 à 1900 de 615 843 à 2 315 218 centners métriques pour les usages agricoles et de 462 185 à 608 276 centners métriques pour les usages industriels.

En même temps, le chiffre total des ventes par l'intermédiaire du syndicat (à l'exception du chlorure de potassium, employé pour la fabrication du potassium, de la potasse caustique, du salpêtre, etc.) a passé de 23 710 000 à 55 710 000 marks.

Au cours de la période mentionnée plus haut, c'est en 1889 que le prix moyen de leur centner métrique a été le plus élevé soit 21 marks 29 pfennigs; il est tombé peu à peu à 17 marks 87 pfennigs en 1898; mais s'est relevé, de nouveau, en 1899, jusqu'à 18 marks 51 pfennigs et 19 marks 6 pfennigs en 1900.

HISTOIRE DE LA PRODUCTION
DU CHARBON D'ANTHRACITE

L'histoire du développement des champs de charbon d'anthracite de Pensylvanie est illustrée graphiquement par une carte que vient de publier le Bureau Géologique des Etats-Unis. Cette carte a été préparée par M. William W. Ruley, de Philadelphie, chef du bureau des statistiques de charbon d'anthracite et par un agent spécial du Bureau Géologique des Etats-Unis. Cette carte est accompagnée d'une seconde carte concernant les champs d'anthracite et d'un tableau indiquant les expéditions annuelles de chaque région industrielle, depuis l'ouverture des champs en 1820 jusqu'à la fin de 1900.

Pendant ces vingt et une années, les expéditions des champs d'anthracite ont atteint un total de 1 772 012 648 longues tonnes de 2 240 livres. L'industrie locale et la consommation de houille s'élève en moyenne à 8 % des expéditions; ce total joint à celui des tonnes expédiées donne un chiffre de 1 265 973 560 longues tonnes pour l'ensemble de la production d'anthracite. Mais comme il y a des millions de tonnes de charbon prêt pour le marché, empilé sur les bancs d'anthracite de la région et que ces tonnes ne sont pas comprises dans le chiffre des expéditions ou de la production, on peut évaluer à plus de 1 300 000 000 longues tonnes la production réelle de charbon d'anthracite.

On a repris l'exploitation des bancs d'anthracite et de grandes quantités de charbon jugé autrefois trop petit pour la vente sont maintenant expédiées sur le marché.

Les champs d'anthracite sont divisés un peu arbitrairement en trois régions industrielles — le Wyoming, le Lehigh et le Schuylkill.

La région industrielle du Lehigh, où les opérations ont commencé en 1720, a été la première à faire des expéditions. Elle a été le seul centre producteur cette année-là et la suivante.

Les opérations dans la région du Schuylkill ont commencé en 1822 et ont bientôt dépassé celles du Lehigh. Jusqu'en 1857, sa part de production s'est élevée à plus de la moitié du chiffre total.

Les premières expéditions du Wyoming datent de 1829. C'est actuellement la plus importante des régions d'anthracite; sa production a représenté plus de la moitié de la production totale pendant les vingt-cinq dernières années et 49 % de toute la production d'anthracite de Pensylvanie.

Les expéditions de 1900 accusent une diminution d'un peu plus de 2 500 000 tonnes par rapport à l'année 1899; cette diminution est due probablement à la crise ouvrière de l'été dernier. La région du Wyoming en a particulièrement souffert et les expéditions y ont baissé de presque 1 900 000 tonnes. La région du Schuylkill a baissé d'un peu moins de 700 000 tonnes. La région du Lehigh a accusé une légère augmentation.

La carte dressée par M. Ruley est intéressante et instructive. Le taux de l'accroissement prend la forme d'une parabole renversée brisée, mais en même temps remarquablement régulière jusqu'à la période représentée par la dernière décade où la production semble avoir atteint son maximun.

Que ceci soit exact ou non est une question qu'on a beaucoup discutée et que l'avenir seul peut trancher. On a prétendu que la production d'anthracite avait atteint son maximum en 1895 et avait commencé à baisser au cours des trois années suivantes.

Mais en 1899, la demande ayant été remarquablement élevée, la production a augmenté jusqu'à atteindre 54 000 000 tonnes et le chiffre des expéditions a passé à près de 48 000 000 tonnes.

Il est probable que la production en 1900 aurait dépassé celle de 1899 (car la situation au point de vue industriel était absolument favorable) si les grèves qui ont été à près générales dans toute la région du Wyoming n'avaient entraîné une baisse de production.

La question de la durée problable des champs de charbon d'anthracite a également attiré l'attention. Il n'y a, toutefois, aucune raison d'inquiétude immédiate. Des estimations sérieuses, basées sur la quantité de charbon des collines et sur le taux ancien et actuel de la production, montrent que les champs d'anthracite produiront encore annuellement de 45 000 000 à 50 000 000 tonnes pendant encore 150 à 200 ans.

CULTURE DE LA VANILLE
DANS L'AFRIQUE ORIENTALE ALLEMANDE

(Imperial Institute Journal.)

Le numéro ordinaire du *Der Tropenpflanzer* du mois d'avril 1902, organe du Bureau Economique des Colonies allemandes, contient un article intéressant de M. Blitzner, un planteur qui a cultivé la vanille en Afrique et possède une grande expérience de la préparation de ce produit pour le marché européen.

Cet article a pour but de développer la culture de la vanille dans les colonies allemandes comme le Cameroun et le Togoland, et donne, à cet effet, des renseignements très complets sur la question du choix de localités convenables pour les plantations, la manière de faire mûrir artificiellement les gousses par les temps incléments et l'emballage le meilleur pour l'exportation en Europe ; ces conseils sont à recommander aux planteurs anglais dans les colonies des tropiques où la culture de la vanille est possible.

Des différentes variétés de plantes qui donnent de la vanille, celle dont on a obtenu les meilleurs résultats est la *Vanilla planifolia* qui commence habituellement à produire des fruits la troisième année qui suit la plantation et donne de trois à cinq récoltes. Elle fleurit dans l'Afrique orientale du mois d'août au mois de novembre et donne des fruits du mois d'avril au mois de juillet ; la *Vanilla planifolia* met environ huit mois à mûrir par un temps normal et il faut compter encore deux mois pour le séchage et la préparation.

Une plantation d'environ 10 000 sujets demande environ 15 laboureurs et le salaire de ceux-ci sur la côte orientale d'Afrique est d'environ 3 1/2 pence par jour. — Quand on fait une plantation de vanille, il faut avoir bien soin de choisir un endroit à l'abri du vent, ombragé d'arbres qui la protègent contre la chaleur directe du soleil et à proximité d'un ruisseau qui ne se dessèche pas pendant les grandes chaleurs. L'importance de ce dernier point est évidente, si on se rappelle que les racines de la plante ne pénètrent que de douze pouces dans le sol et ne reçoivent par conséquent que l'eau provenant de la surface du sol qui se dessèche facilement. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir une source d'eau suffisante pour les irrigations quand le temps est sec.

Les plantes sont disposées en rangées parallèles espacées de 5 pieds et des intervalles sont ménagés tous les 45 ou 50 yards pour permettre de surveiller avec soin les plantes. Des pieux de bois d'ébène peuvent servir de tuteurs aux orchis lorsqu'il y a assez d'ombrage naturel ; mais si celui-ci est insuffisant on peut faire pousser dans le jardin la *Jatropha curcao* qui donnera ombre et support.

Il est ordinairement préférable de placer les jeunes plants de vanille pendant environ 15 jours dans un endroit humide et bien à l'ombre, où on les arrose constamment, et de les transporter dans de petits creux d'environ douze pouces de profondeur préparés à l'avance avec de la moisissure de feuilles pour les recevoir.

La partie aérienne de la plante est aussitôt fixée au tuteur à l'aide de fibre de banane.

Il ne faut pas que la hauteur des orchis dépasse cinq pieds ; quand ils atteignent cette taille, il est nécessaire de coucher soigneusement les têtes vers le sol ! Les plantes ont besoin d'être fumées une fois par an avec de la moisissure de feuilles et avec une substance analogue.

Les principaux ennemis de la vanille sont les scarabées, les limaçons et les papillons qui dévorent les racines charnues et les jeunes tiges ; le seul remède est une surveillance constante des plantes et la destruction des insectes quand on s'aperçoit de leur présence.

La période de floraison est importante puisque la plante ne se reproduit qu'à l'état sauvage et qu'il faut, par conséquent, la polléniser individuellement à la main. Cette opération, quoique assez délicate, est facile à enseigner aux nègres.

Si l'on veut obtenir des gousses de bonne qualité, il est nécessaire de limiter à 20 ou 25 fruits la production de la plante ; cependant, dans certains cas particuliers, on peut étendre à 35 cette limite maximum ; si l'on dépasse ce nombre, les fruits mûrs perdent en dimension, en aspect et en saveur. La maturité des fruits est indiquée par la formation d'une tache jaunâtre à la base ; c'est à ce moment qu'on doit les cueillir en les détachant soigneusement de la tige avec l'ongle du doigt.

Le nettoyage des gousses arrivées à maturité a une sérieuse influence sur la qualité de la vanille qu'on obtiendra ensuite ; les procédés de séchage et de fermentation demandent également à être appliqués avec le plus grand soin. Les gousses recueillies sont triées le jour suivant selon trois sortes de grosseurs et placées dans de grands plats qu'on chauffe à l'eau chaude jusqu'à 80° pendant environ 14 secondes ; ensuite on les met dans des caisses à enveloppe de laine pendant une journée ; finalement, on les sèche avec un linge de toile et on les expose au soleil sur des plateaux recouverts de laine pour terminer le séchage.

Quand le temps est humide, on s'abstient d'exposer au soleil et on finit de chauffer avec soin dans des fours maintenus à une température qui varie entre 80° et 100°.

Les gousses ainsi préparées sont ensuite mises en réserve dans des chambres de dessiccation et finalement disposées dans de grandes boîtes en métal.

La préparation de la vanille en vue du marché consiste à la trier en diverses qualités selon son aspect, la grosseur des gousses et l'arome.

Les gousses de même qualité sont attachées en paquets de 50 à 60 chacun avec de la ficelle fine et placées dans des boîtes bien fermées garnies de zinc ou de parchemin et pouvant contenir dix à douze livres de vanille.

LE CHARBON A VLADIVOSTOK

Rapport Consulaire

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Les variétés de charbon qu'on emploie dans le port de Vladivostok et aux environs, sont, dans l'ordre indiqué, le japonais, le Sakhalin et le Cardiff ; on ne consomme pas de charbon américain.

Le charbon Japonais peut-être débarqué à Vladivostok dans les conditions suivantes : 11 à 12 roubles par tonne, y compris les frets, soit 2,50 à trois roubles par tonne.

Le charbon de Cardiff, de beaucoup le meilleur et le plus apprécié, coûte c. i. f. Vladivastok de 40 à 50 roubles par tonne.

Il existe plusieurs mines de charbon locales qui appartiennent à des compagnies particulières, mais le produit n'est pas de qualité supérieure ; la mine la plus importante est, dit on celle de Startseff dans laquelle MM. Crampton et Schvabe ont un demi-intérêt.

Là « Ussuri Railroad Company » a employé ce charbon jusqu'à l'année dernière ; mais n'étant plus satisfaits de la qualité, les directeurs ont récemment passé un contrat de cinq ans avec le service pénitentiaire de Sakhalin.

Cette ligne de chemin de fer consomme annuellement environ 60 000 tonnes.

MM. Clarksone Cie ont plusieurs mines d'assez bon charbon ; mais dont la qualité n'est pas uniforme ; ils peuvent livrer à Vladivostok au prix de 8 roubles par tonne.

La majeure partie du charbon extrait ici est du lignite friable.

La flotte orientale chinoise est un consommateur important et il est question d'ajouter 15 nouveaux steamers.

L'escadre navale russe du Pacifique emploie du charbon étranger surtout du charbon japonais et sa consommation atteint 1 000 000 roubles annuellement.

Il y a quelques années, le Gouvernement a fait examiner spécialement le charbon du district de l'Ussuri sud. Le rapport a signalé particulièrement quelques mines situées à Su-Chan, près du fleuve Su-Chan, à 20 verstes de la côte, soit 60 milles environ par mer de Vladivostok et près de 100 milles par terre. Le charbon est de l'anthracite dont la qualité a été jugée supérieure à celle du charbon japonais. Cette mine a été officiellement ouverte en janvier 1902.

Les travaux ont été commencés activement et un chemin de fer va relier la mine à la ligne de l'Ussuri afin de faciliter le transport. On a trouvé des capitaux suffisants. La demande pour tous les districts autour de Vladivostok, en dehors de la consommation navale, est estimée à 100 000 ou 120 000 tonnes pour l'année courante.

La production locale a commencé à influer sur les importations japonaises. En 1899, le Japon avait expédié 93 136 yen de charbon ; en 1900, 8 862 yens.

Les frais de transport et les frets semblent actuellement empêcher la concurrence du charbon américain : quoique sa qualité soit reconnue absolument satisfaisante.

Toute la Province maritime est riche en minéraux de toutes sortes. La région de Ste-Olga-Bay renferme du minerai de fer dont le titre est, dit-on plus élevé que celui de l'Oural.

Il existe également beaucoup d'argent et de plomb du côté d'Olga. La distance de Ste-Olga Bay à l'Ussuri Railroad est de 170 à 200 verstes.

LES MINES DE PLOMB ET D'ARSENIC
DANS LES PYRÉNÉES

Rapport Consulaire

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Au nord de Barcelone, au cœur des Pyrénées, à 9 000 pieds environ au dessus du niveau de la Méditerranée, est situé un terrain minier qui s'étend sur une surface de plus de 6 500 hectares.

La richesse minérale de cette région était connue dès les temps anciens. Le fer y a été exploité sur une grande échelle jusqu'au milieu du XIXe siècle. La vallée de Ribas est le berceau des célèbres hauts-fourneaux catalans dont quelques ruines subsistent encore aujourd'hui.

Lorsque les forêts qui couvraient les pentes des montagnes eurent disparu (tout le bois ayant été brûlé dans les hauts-fourneaux) l'exploitation devint impossible.

Quoique le fer soit le moins important des minéraux qui existent dans ce district, le minerai contient 54 à 60 % de métal ; mais la proportion de cuivre est de 4 % ; celle de l'arsenic de 0,5 % ; le phosphore et le soufre sont en excès, de sorte que le minerai est difficile à utiliser au point de vue industriel.

Depuis 1840, on a essayé de découvrir d'autres minéraux et on exploitait avec succès le « mispickel » qui renfermait en moyenne 45 % d'arsenic avec de 0,5 à 0,8 once d'or ; mais l'impossibilité pratique du transport (le transport d'une tonne de minerai des mines à Barcelone revient à plus de 100 dollars) amena la ruine de l'entreprise. Plus tard, une compagnie française fut fondée dans le seul but d'extraire l'or contenu dans le minerai ; mais l'entreprise ne put réussir, car l'or ne couvrait pas les frais du traitement ; de plus en brûlant le minerai dans des hauts-fourneaux à air libre, toute la vallée fut empoisonnée par l'arsenic et la compagnie fut obligée de payer une très grosse somme pour indemniser les propriétaires de bétail et de récoltes.

Ce n'est qu'au cours de ces dernières années que MM. Girones et Henrinch de Barcelone ont acheté les mines et ont commencé à les exploiter avec fruit. Après avoir étudié minutieusement la nature du sol, ils ont exploré les filons les plus importants et réussi à extraire plus de 3 000 000 tonnes de mispickel dont plusieurs milliers de tonnes ont été exportées en Angleterre et dans les autres pays d'Europe.

Les résultats de la vente de leurs minerais et surtout les prix atteints par les résidus après calcination, les ont amenés à faire construire des usines à Badalona, petite ville sur la Méditerranée à quatre milles de Barcelone.

En plus des pyrites arsenicales, ils exploitent les riches filons de galène qui renferment une proportion moyenne de 53 % de plomb, 60 onces d'argent et 0,6 onces d'or par tonne. Ils exploitent aussi des filons de cuivre qui renferment une certaine quantité d'or.

L'usine de Badalona occupe une surface de 18 acres.

Une partie de l'usine est complètement installée et traitera 30 tounes de minerai arsenical par jour. Elle a été construite par des ingénieurs anglais et est équipée avec des brûleurs pratiques qui donneront la meilleure qualité d'acide arsénieux, (As^2O^3) exporté. L'oxyde arsénieux est exempt d'impuretés.

FABRICATION DE L'ÉLECTRO-ACIER EN SUÈDE

(U. S. Cons. Reps.)

A la réunion de l'Association des Métallurgistes tenue au Jernkontoret, des détails ont été donnés sur la production de l'électro-acier à Gysinge.

A la fin de février 1900, le premier haut-fourneau s'est trouvé terminé et prêt à essayer ; après quelques expériences, on obtint le premier lingot. L'acier fut reconnu d'excellente qualité. Le problème était ainsi résolu au point de vue technique, mais non au point de vue économique ; car, on ne peut obtenir plus de 270 kilogrammes d'acier en 24 heures et le fourneau ne put tenir plus de 80 kilogrammes.

Un haut fourneau plus grand fut terminé en 1900 et réalisa une sérieuse amélioration.

Dans ce second haut-fourneau qui tenait 180 kilogrammes, on peut produire de 600 à 700 kilogrammes d'acier en 24 heures.

La fabrique de sulfites de Gysinge ayant été détruite par le feu, on décida d'installer à la place des aciéries et d'utiliser la puissance hydraulique qui se trouve dans cette localité.

On s'est servi pour le fourneau à acier d'une turbine d'une force de 300 chevaux, avec générateurs directement accouplés.

On estime que le nouveau haut-fourneau chargé de matière brute froide, contiendra 1 800 kilogr. et que la production annuelle sera de 1500 tonnes au moins.

L'acier obtenu est, dit-on de qualité supérieure ; on peut le travailler à froid, quand il renferme une orte proportion de carbone.

Comparé à d'autres aciers, il a aussi moins de tendance à se rompre ou à se fausser.

On pense que si cet acier, du moins certaines qualités, diffère des autres surtout sous le rapport de sa souplesse, c'est qu'il est exempt de gaz.

La fabrication des aciers spéciaux avec le nickel, le chrome, le manganèse et le tungstène ne sera pas difficile.

L'acier au chrome et l'acier au tungstène obtenu à Gysinge a été reconnu excellent, pour les outils des tours.

Quand on s'en sert comme aimant permanent, l'acier au tungstène de Gysinge donne, paraît-il, des aimants plus puissants que les autres aciers au tungstène.

Les lingots d'acier de Gysinge ont été reconnus uniformes et homogènes. L'examen microscopique n'indique aucune différence entre l'électro-acier et l'acier au creuset, ce qui est singulier, puisqu'ils diffèrent sous d'autres rapports.

LA PRODUCTION DE BISMUTH DES ÉTATS-UNIS

(U. S. Geological Survey.)

En 1901, la production de bismuth aux Etats-Unis s'est élevée à 318,6 courtes tonnes contre 220 en 1900. Le Colorado a fourni toute cette quantité ; la contribution de la « Lake Company a été de 253,6 tonnes renfermant 4 à 10 % de bismuth et la « Ouray Company, 65 tonnes dont la teneur en bismuth était de 6 à 12 %. Le prix de la teneur en bismuth variait entre 8 et 11 dollars par unité.

La demande de bismuth métallique est limitée et les producteurs de ce pays sont peu disposés à indiquer les détails de la production annuelle et les conditions du marché.

Autant qu'on a pu s'en rendre compte, le chiffre atteint par les 318,6 tonnes a été de 25 488 dollars, non compris les déductions pour le transport et les frais de traitement, soit une moyenne de 80 dollars par tonne.

Le minerai a été acheté par la « Leadville Sampler, à Leadville et les State Ore Sampling, Works, à Denver ou a été expédié directement en Angleterre.

On prétend que la production de ce métal dépasse de beaucoup la demande et que cette situation a nécessité une combinaison d'intérêts afin de maintenir un prix suffisamment rémunérateur pour les propriétaires miniers.

La liste des prix du minerai est basée sur le prix du métal sur le marché soit 1,25 dollar la livre ; voici les prix fixés pour le minerai pris aux fonderies, toutes déductions faites pour le traitement : minerai à 10 %, 150 dollars la tonne ; minerai à 15 %, 250 dollars la tonne ; minerai à 20 %, 350 dollars la tonne ; minerai à 30 %, 550 dollars la tonne ; minerai à 40 %, 750 dollars la tonne ; minerai à 50 %, 1 000 dollars la tonne.

En 1901, les importations de bismuth aux Etats-Unis se sont élevées à 165 182 livres évaluées à 239 061 dollars contre 180 433 livres évaluées 246 597 dollars en 1900.

Il y a eu également une petite quantité de bismuth importé dans les préparations médicinales.

L'IODE AU CHILI

(Chemist. and Druggist.)

D'après le rapport officiel du Gouvernement Chilien, la production d'iode qui, en 1900, s'élevait à 193 497 kilos a passé à 245 949 kilos en 1901, quoique su 78 fabriques de nitrate, 21 seulement aient produit de l'iode.

La quantité exportée du Chili, l'année dernière, s'est élevée à 269 018 kilos et la consommation à 255 530 kilos contre 251 160 en 1901.

La quantité d'iode aux mains des consignataires et en transit, s'élevait au 31 octobre à 839 960 kilos représentant plus de trois années de consommation.

BIBLIOGRAPHIE

Physique du globe et de météorologie, par M. Alphonse Berget, docteur ès-sciences. 1 vol. in-8 cavalier de 365 pages, avec 128 figures et 14 cartes hors texte. Couverture ornée par Ruty. Prix, 15 francs. C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris (VIe).

Cet ouvrage est le résumé de l'enseignement que M. Berget fait depuis quatre années au laboratoire de géographie physique de la Sorbonne.

Ecrit avec cette clarté et cette précision qui caractérisent tous les livres du distingué professeur, il est appelé à un grand succès, car il s'adresse à une nombreuse catégorie de lecteurs.

Les astronomes et les physiciens y trouveront l'exposé des grandes questions de la physique du globe, d'un si grand intérêt pour tous, et même d'une si grande actualité ; ils y étudieront la masse et la forme de la terre, ses mouvements, son magnétisme, les courants électriques qui la traversent et qui viennent, il y a un mois encore, de manifester si inopinément leur importance en interrompant les communications télégraphiques ; ils apprendront quelles sont les fluctuations de ses latitudes, quelles sont les convulsions de son écorce.

Les géographes y liront les lois qui régissent les mouvements des mers recouvrant les trois quarts de la terre, les règles qui président aux mouvements de la couche gazeuse qui forme l'atmosphère, et dont les manifestations, compliquées dans leur détail, mais simples quand on sait en discerner les grandes lignes, constituent la climatologie, inséparable de la géographie.

Les marins prendront intérêt à la lecture de ce livre et en tireront profit ; ils y verront exposées, avec une netteté remarquable, une précision presque sans précédent, les lois de la circulation atmosphérique au-dessus des grandes masses océaniques, la théorie des vents alizés, des moussons, celle des cyclones, et même les manœuvres à faire quand un navire se trouve pris dans un de ces redoutables météores.

Les météorologistes enfin, souvent noyés dans le détail de leurs statistiques, en feront la lecture avec fruit : l'auteur, en effet, a essayé de montrer les grandes lignes de la météorologie, ses lois *générales*, sans se perdre dans la multiplicité des cas particuliers de climatologie qui sont presque du domaine de la géographie locale.

Quatorze planches en couleur, dont le dessin aussi clair que le texte, le complètent à merveille, accompagnent l'ouvrage.

Ajoutons enfin que ce livre n'exige pas de connaissances mathématiques particulières : l'auteur a dû adapter son enseignement à l'ensemble de ses élèves, qui, s'il compte des mathématiciens éprouvés, compte aussi beaucoup de naturalistes, étrangers à la pratique de l'analyse mathématique, et comprend des agrégés d'histoire et de géographie : il s'est donc efforcé d'être compréhensible et clair.

Il suffit de parcourir quelques pages de ce livre pour voir que ce but a été atteint.

Table des matières

Préface.

PREMIÈRE PARTIE : Physique du globe. — I. La terre dans l'espace. — II. Les mouvements de la terre. — III. Gravitation universelle. — IV. Détermination de la densité de la terre. — V. Hypothèse cosmogonique de Laplace. — VI. Géodésie. — VII. Histoire des mesures géodésiques. — VIII. — Intensité de la pesanteur. Pendule. — IX. Irrégularité dans les mouvements de la terre. — X. Mouvements de l'écorce terrestre. Théorie tétraédrique. — XI. Le magnétisme et l'électricité de la terre.

DEUXIÈME PARTIE : Physique de l'océan. — XII. Constantes des eaux de la mer. — XIII. Mouvements rythmiques de la mer. Les marées, la houle,

les vagues. — XIV. Mouvements de translation des eaux de l'océan. Courants marins.

TROISIÈME PARTIE : PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. MÉTÉOROLOGIE. — XV. Phénomènes astronomiques. — XVI. Atmosphère. — XVII. Actinométrie. — XVIII. Pression atmosphérique. — XIX. Des vents en général. — XX. Mouvements cycloniques et anticycloniques. — XXI. Les vents océaniques : 1° centre de hautes pressions, vents alizés. — XXII. Les vents océaniques : 2° vents périodiques. Les moussons. — XXIII. Circulation générale de l'atmosphère. — XXIV. Perturbations atmosphériques : 1° perturbations des régions tropicales : cyclones et typhons. — XXV. Perturbations atmosphériques : 2° tempêtes des régions tempérées, vents locaux. — XXVI. Hygrométrie. — XXVII. Condensations atmosphériques : 1° nuages, brouillards, nébulosité. — XXVIII. Condensations atmosphériques : 2° pluie, neige, grêle, rosée. — XXIX. Phénomènes électriques. — XXX. Températures, climats. — XXXI. Prévisions météorologiques. — Conclusions. — Table des planches.

TABLE DES PLANCHES

PLANCHE I. Courants marins. — II. Isobares annuelles. — III. Isobares en janvier. — IV. Isobares en juillet. — V. Centres d'actions atmosphériques. — VI. Carte des vents en janvier. — VII. Carte des vents en juillet. — VIII. Partie d'une carte des vents de l'atlantique nord (juin). — IX. Circulation générale de l'atmosphère. — X. Isonèphes annuelles. — XI. Distribution annuelle des pluies. — XII. Isothermes annuelles. — XIII. Isothermes (janvier). — XIV. — Isothermes (juillet).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

Saint-Amand (Cher). — Imp. BUSSIÈRE.

LE COMITÉ DE L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE de LYON a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. POQUILLON, Président de l'Association, 250, Cours Lafayette, LYON.**

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France. 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

'éclampsie gravidique ; état actuel de nos connaissances; par M. Seydel.

natomie pathologique :

Sarcome du canal rachidien chez un fœtus de six mois avec pénétration dans la cavité abdominale ; par A. Breinl.

hysiologie :

K. Glaessner : Sur la sécrétion pancréatique chez l'homme.

athologie interne :

Données sur la phtisiogénèse chez l'homme et chez les animaux ; par le Prof. Behring.

actériologie :

Allan Macadeyn et S. Rowland : Toxines intracellulaires de certains micro-organismes. — Hesse : Nouveau milieu de culture du bacille tuberculeux des crachats. — Harz : Sueur couleur orange. — Guenké : Pouvoir bactéricide de la moelle osseuse et étiologie de l'ostéomalacie.

ociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 50
Nouvelles notes sur la présence des métaux rares dans la Rambler Mine, Wyoming ; par M. Wilbur C. Knight 51
Notes minières de Chine 51
Le raffinage électrolytique du cuivre en 1902 ; par M. Titus Ulke 52
Le commerce de la France en 1903 . . . 53
Importation des produits chimiques en France 53
Exportation des produits chimiques français 53
Importation des teintures préparées et des couleurs en France 54
Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises 54
Importation des teintures et tannins en France 55
Exportation française des teintures et tannins 55
Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France . . . 56
Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales 56
Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France 57
Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc. 57
Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France 58
Exportation française des sucres bruts et raffinés 58
Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France . 58
Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal 58
Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France . 59
Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie . 59
Bibliographie 59
Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles ; par C. Crinon 59
Karl Heumanns Anleitung zum Experimentierem bei Vorlesungen über anorganische Chemie ; von Prof. Dr Kühling . . 60
Petites nouvelles 60
Annonces 59-64

NOUVELLES NOTES
SUR LA PRÉSENCE DES MÉTAUX RARES DANS LA RAMBLER MINE, WYOMING

Par **M. Wilbur C. Knight.**

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Depuis que ma note sur la présence du platine dans les minerais de la New Rambler Mine a été publiée dans l'*Engineering and Mining Journal,* on s'est livré à de nombreux travaux analytiques sur les différentes catégories de minerais qu'on rencontre dans cette propriété.

A l'époque de la découverte, le minerai était transporté à l'aide d'un wagon jusqu'à la fonderie du grand Encampment qui est située à environ 30 milles ouest de la mine.

Peu après, on apprit que les minerais contenaient des métaux rares, les expéditions cessèrent et depuis ce moment, tout le minerai qui sort du Grand Encampment est transporté à Laramie, à environ 50 milles nord-est, ainsi que cela se passait avant l'installation de la fonderie du Grand Encampment.

Aussitôt après la publication de mon article, le Prof. Wells annonçait (*American Journal of Science,* février 1902), que le platine existait dans le minerai à l'état de sperrylite, ou arséniure de platine ($PtAs^2$).

Un grand nombre de chimistes ont étudié le minerai de cavellite et, comme une certaine partie des résultats nous sont connus, nous pouvons donner une idée plus exacte de la composition du minerai.

Les minerais qui renferment du platine ou des métaux précieux sont loin d'avoir une composition uniforme. En général, on constate la présence du platine; mais certains rapports ne signalent que la présence du palladium comme métal rare.

Le Prof. Slosson, de l'Université de Wyoming, a faite un analyse d'un seul échantillon, où il a trouvé du palladium sans trace de platine.

M. A. H. Lowe, de Denver, a fait un essai qui a donné les mêmes résultats.

Envisagés, dans leur ensemble, les rapports sont cependant favorables et prouvent que, d'une manière générale, la proportion de métal rare est en moyenne de 3 onces par tonne. Les meilleurs résultats ont donné jusqu'à 12 onces. Lorsque la valeur métallique est élevée, la majeure partie du métal est du palladium.

D'après les travaux de plusieurs chimistes, il paraît absolument certain que le minerai contient du platine, de l'iridium, de l'osmium et du palladium.

Le platine et le palladium existent ordinairement dans des proportions à peu près égales, avec une très petite quantité des deux autres métaux. Comme on n'a pas encore fait l'analyse complète, il est impossible d'indiquer la composition exacte du minerai.

Ce minerai a été l'objet d'une étude très approfondie à l'Ecole des Mines de l'Université de Wyoming, et l'on a essayé de déterminer de quelle manière se présentait le palladium, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. On a pensé qu'on le trouvait peut-être à l'état métallique. On broya différentes quantités de manière à le faire passer sur un tamis à 60 mailles et on concentra dans un plateau en or.

On traita ainsi 10 livres à la fois.

L'essai des concentrés ne donna aucune trace d'élément métallique et de plus, on constata à l'analyse, qu'il n'y avait pas de métal précieux. La sperrylite et le minerai de palladium s'étaient séparés avec les matières plus légères.

Cet essai et d'autres encore m'ont amené à croire que le palladium se trouve à l'état d'arséniure dans le minerai de la Rambler Mine et correspond à la sperrylite dont la formule est $PTAs^2$.

Il est très probable que ce nouveau minéral ressemble à la sperrylite sous le rapport des caractères physiques et de la forme cristalline; c'est pourquoi il sera difficile de le reconnaître et de le séparer de l'arséniure de platine.

NOTES MINIÈRES DE CHINE

Correspondance spéciale.

(*The Engineering and Mining Journal.*)

Il n'y a pas grand'chose de nouveau à signaler dans les affaires minières de Chine.

Les nouvelles réglementations établies par le Gouvernement chinois témoignent du même désir d'empêcher les étrangers de gagner de l'argent avec les mines chinoises, désir malheureusement si évident jusqu'ici.

Les ministres étrangers à Pékin ont refusé de souscrire à ces décisions et ont demandé qu'elles fussent modifiées; il est possible qu'elles soient admises plus tard.

La seule chose raisonnable à signaler au cours des négociations avec la Chine a été la stipulation du Dr Timothy Richard, à l'égard des autorités de Shansi, à savoir que 50 000 taels seraient payés annuellement pendant 10 ans pour un collège étranger à Tai Yuan Ti; l'argent et le collège devant être entièrement placés sous le contrôle étranger.

Il existe un certain nombre de syndicats représentés en Chine qui ont des ingénieurs chargés d'explorer les différentes parties du pays.

Je n'ai pas entendu parler d'une seule concession sanctionnée par les autorités de Pékin depuis 1901. On est en train de construire le Lu Han Railroad de Pékin à Hankow et de le prolonger à la fois au nord de Hankow et au sud de Pékin.

Le syndicat de Pékin vient d'envoyer un groupe d'environ 20 ingénieurs et assistants pour établir une ligne de chemin de fer qui ira des Mines du Syndicat à Huai Ching, dans le Honan septentrional à un point de la Wei River. Cette ligne aura environ 80 milles de longueur et sera terminée en deux ans.

Ce même syndicat essaie d'obtenir une concession pour établir une ligne de 60 milles environ de Huai Ching Tu à Nankin, sur le Yang-Tze, mais ils se

heurte à l'opposition de Sheng Tastai qui prétend que le chemin de fer nuira à la ligne Lu Han.

Les mines de mercure de la province de Huci-Chou sont actuellement exploitées par une compagnie anglaise, et ont produit jusqu'ici environ 500 bouteilles de mercure qui ont été vendues à Hong-Kong.

Des ingénieurs sont allés dernièrement visiter les mines et ont fait venir un outillage sérieux et de nombreuses machines, de sorte que, dans un avenir prochain, les travaux pourront être menés activement.

On assure que des concessions ont été accordées dernièrement pour le pétrole à Szechiran. On trouve le pétrole sur une grande étendue de terrain, mêlé à de l'eau salée ; mais bien que les Chinois aient foré des milliers de puits, on n'a jamais découvert de véritable source de pétrole.

Le puits le plus productif, à ma connaissance du moins, donne, dit-on, environ 10 000 gallons de pétrole par jour, quand on l'exploite, mais comme il n'y a pas de demande spéciale de pétrole, on n'en produit qu'une petite quantité.

Les mines de charbon de Kai Ping, près de Tientsin, sont les plus importantes de celles exploitées en Chine par les étrangers ; leur rendement s'élève à près de 3 000 tonnes de charbon par jour.

Le fait, que presque tous les employés anglais sont remplacés par des Belges, donnerait à supposer que la direction de ces mines importantes est passée entre les mains des Belges, malgré l'affirmation contraire de l'administration.

Les rapports estiment que les rails en acier fabriqués à Hankow (forges de Hanjang) reviennent à 22 taels la tonne (environ 12 dollars) ; mais que les « mesures oppressives » sont si nombreuses que les usines perdent encore de l'argent.

Il est question que les Japonais reprennent ces forges.

Le chemin de fer sibérien est maintenant terminé jusqu'à Port Arthur et on peut faire en chemin de fer tout le voyage jusqu'à Irkoutsk — à l'exception de la traversée du lac Baïkal — et en réalité jusqu'à Calais par cette même ligne.

Shanghaï n'est plus maintenant qu'à 24 jours de Londres.

Les Allemands continuent à construire des voies ferrées dans le Shantung et disent qu'ils en établiront jusqu'à Si Ngnan Fu, la capitale du Shensi ; pour ma part, je n'en doute pas.

Le fait qu'ils n'ont pas de concession est un obstacle dont ils triompheront d'une manière quelconque par la force ou autrement.

Certains « vieux Chinois » pensent qu'il y aura une nouvelle insurrection des Boxers.

LE RAFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE
DU CUIVRE EN 1902

Par **M. Titus Ulke**.

(*Engin. et min. Journ.*, 408, 1903.)

La production mondiale du cuivre raffiné électrolytiquement est d'environ 883 tonnes (de 2.000 livres), par jour. De cette quantité les Etats-Unis produisent 86,5 %, l'Angleterre 8,8 %, l'Allemagne environ 2,75 %, la France un peu plus de 1,6 %.

A raison de 260 dollars par tonne, la valeur des 278 860 tonnes produites annuellement par les Etats-Unis serait de 72 503 600 dollars. Des boues de raffinage on extrait journellement environ 741 100 onces d'argent et 948 onces d'or équivalant à une production annuelle de plus de 27 000 000 d'onces d'argent, d'une valeur d'environ 13 000 000 de dollars et de plus de 250 000 onces d'or, évaluées à 5 167 500 dollars.

En 1902, les Etats-Unis ont exporté pour 45 485 598 dollars de cuivre électrolytique, tandis qu'en 1901, ils n'en exportaient que pour 33534 899 dollars. Comme importance, l'exportation du cuivre vient en troisième ligne, après le fer et l'acier et les huiles minérales.

Il y a en ce moment 33 raffineries électrolytiques de cuivre en fonctionnement ou prêtes à fonctionner. Une autre est en construction, à Osaka-Japon.

En Europe, les raffineurs emploient bien rarement des courants de plus de 10 ampères par pied carré de surface de cathode et la moyenne des 23 raffineries Européennes est de 6 ampères seulement. A Great Falls Montana avec des anodes plutôt pauvres en argent, on emploie jusqu'à 45 ampères. Au-dessus on perd trop de courant par suite du chauffage exagéré de l'électrolyte.

En dépit du fait qu'un capital beaucoup plus considérable est nécessaire lorsqu'on se sert d'anodes épaisses, il semble qu'il y ait une tendance à se servir d'anodes allant jusqu'à 400 livres au lieu de 180 à 200 livres comme les années précédentes. On réduit ainsi le pourcentage de déchet qui n'est plus que de 7 au lieu de 15 % du poids des anodes.

The American Smelting et Refining C°, est en train d'appliquer à son usine de Perthamboy, le procédé Ottokar Hoffmann, pour la purification de l'électrolyte. Ce dernier est d'abord neutralisé par addition de pyrites grillées ou oxyde de cuivre. Cette opération augmente le volume de la solution, le surplus peut-être traité dans des bacs spéciaux avec des électrodes de plomb. Le cuivre est précipité et l'acide sulfurique formé sert à modifier la portion de l'électrolyte qui retourne à la raffinerie, ou bien encore on peut faire du sulfate de cuivre et dans ce cas, il faut, bien entendu, acheter de l'acide sulfurique.

Le Commerce de la France pendant le 2e semestre de 1903

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. Francs.
Brome	66.300	52.900	358.000
Bromures	8.800	2.700	42.000
Iode brut ou raffiné	42.100	40.400	226.000
Iodures et iodoforme	2.500	700	17.000
Phosphore blanc	11.000	20.200	31.000
Acides acétique	370 600	524 100	1.000
Acides arsénieux	560.700	666.000	236.000
Acides borique	27.000	258.200	13.000
Acides chlorhydrique	2.296.900	2.776.600	92.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.388.300	2.759.900	705.000
Acides citrique cristallisé	900	1.200	3.000
Acides gallique cristallisé	5.700	5.100	31.000
Acides nitrique	2.127.900	1.401.800	415.000
Acides oléique	2.568.500	2.651.000	965.000
Acides oxalique	849.300	838 800	614.000
Acides stéarique	2.251 100	2.797 500	1.696 000
Acides sulfurique	13.240.200	7.812.500	527 000
Acides tannique	334.200	323.500	526 000
Acides tartrique	138.400	82 600	176.000
Extrait de châtaignier, etc.	2.131.300	2.311.800	278.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	69.000	69.700	183.000
Oxydes de cobalt pur	10.700	9.700	255.000
Oxydes de cuivre	128.800	158.700	192.000
Oxydes d'étain	38.300	42.600	105.000
Oxydes de fer	1.206.400	1 058.300	167.000
Oxydes de plomb	1.525.800	1.467.100	686.000
Oxydes d'urane	24.900	25.300	495.000
Oxydes de zinc	3.372.100	2 297.000	1.336.000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	869.100	642.600	712.000
Ammoniaque (alcali volatil)	237.900	153.000	
Potasse et Carbonate de			41.000
potasse	2.999.600	1.575.500	
Cendres végétales vives			1.348.000
ou lessivées	22.800	89.900	1.000
Salin de betteraves	2.355.300	1.721.600	353.000
Soude caustique	781.300	1.097.000	130.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	8.600	95.300	—
Soude raffinée, Sel de soude	4.015.800	3.441.200	23.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	30.500	197.000	1.000
Natron	72.000	46.800	2.000
Bicarbonate de soude	138.900	138.900	27.000
Sels de soude non dénommés	1.333.000	826.600	106.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	50.917.700	39.576.600	719.000
Sel marin, etc. raffinés blancs	321.200	348.500	6.000
Sels ammoniacaux bruts	11.743.200	1.521.980	3.156.000
Sels ammoniacaux raffinés	715.200	390.800	625.000
Sels d'étain	26.800	17.500	46.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	226.700	278.600	136.000
Acétate de plomb	26.300	26.700	14.000
Alcool méthylique	1.118.200	630.000	803.000
Alumine anhydre	—	100	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	137.400	79.800	6.000
Alunite calcinée ou moulue	—	1.500	—
Hydrate d'alumine	10.000	10.500	3.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	118.400	149.600	35.000
Borate de chaux	6.408.300	3.476.700	961.000
Carbonates de magnésie	168.600	150.400	93.000
Carbonates de plomb	2.040 500	2.345.200	931.000
Permanganate de potasse	76.700	143.600	82 000
Chlorures de chaux	919.600	3.507.300	42.000
Chlorures de potassium	13.243.200	11.208.900	2.251.000
Chromates de plomb	54.400	31.400	34.000
Chromates de potasse et de soude	2.759.900	2.888.900	1,832.000
Éther acétique et sulfurique	460.600	14.100	688.000
Chloroforme	2.400	3.200	—
Collodion	6.100	8.300	11.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. Francs.
Brome	1.900	4.300	1.000
Bromures	12.300	16.100	7.000
Iode brut ou raffiné	15.600	14.600	31.000
Iodures et iodoforme	33 800	34.500	305.000
Phosphore blanc	63.100	94.900	142.000
Phosphore rouge	65 400	49.100	416.000
Acides acétique	563 100	598 100	83.000
Acides arsénieux	126.400	17.900	41.000
Acides borique	648 000	488.000	317.000
Acides chlorhydrique	1.963.600	1.898.400	98.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	214.000	238.600	107.000
Acides citrique cristallisé	128.600	134.700	324.000
Acides gallique cristallisé	200	100	1.000
Acides nitrique	1.384 600	1.281 000	247 000
Acides oléique	5.408.500	4.427 800	1.135 000
Acides oxalique	4.400	4.700	2 000
Acides stéarique	2.827 500	3.332.200	1.076.000
Acides sulfurique	6.002.800	3 850.400	298.000
Acides tannique ou tannin	169 700	334.500	31.000
Acides tartrique	528.900	465.700	1.045.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tannins extraits des végétaux	46.978.700	35.861.700	7.874.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	27 000	11.900	72.000
Oxydes de cobalt pur	4.200	3.600	83.000
Oxydes de cuivre	65 800	58.300	98.000
Oxydes de fer	83.700	128.100	10.000
Oxydes de plomb	2.431.900	2.076.200	168.000
Oxydes de zinc	2.981.200	2.122.500	1.222.000
Bioxyde de baryum	7.300	10 400	7.000
Ammoniaque (alcali volatil)	134.200	115 000	18.000
Magnésie calcinée	29.200	38.700	31.000
Potasse et Carbonate de potasse — Angleterre	2.853.800	3.047.800	
Potasse et Carbonate de potasse — Belgique	6.700.000	8.860.700	
Potasse et Carbonate de potasse — Autres pays	510.800	669.400	
TOTAUX	10.064.600	12.577.900	3.614.000
Cendres végétales vives ou lessivées	24.000	49.300	1.000
Salin de betterave	505.300	1.304.400	61.000
Soude caustique	11.705.000	11.610.800	2.631.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	8 312.400	10.647.600	498.000
Soude raffinée, Sel de soude	50.270.000	42.077.000	4.186.000
Soude raffinée, Cristaux de soude	2.114.300	2.631.700	126.000
Natron	66.000	60.700	2.000
Bicarbonate de soude	382.900	303.200	78.000
Sels de soude non dénommés	1.095.300	894.900	85.900
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	128.928.600	121.247.500	1.931 000
Sel marin, etc. raffinés blancs	35.831.500	36.948.500	894.000
Sels ammoniacaux bruts	1.403.200	1.910.300	378.000
Sels ammoniacaux raffinés	586.900	382.900	510 000
Sels de cobalt	1.000	1 500	17.000
Sels d'argent	11.700	6.900	176.000
Sels d'étain	13.400	19.200	23.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	227.900	418.800	23.000
Acétates de cuivre brut	490.600	341.600	505.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	201.500	149.200	272 000
Acétates de cuivre cristallisé	174.600	192.400	314.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	214.100	365.600	1.000
Acétates de soude	99.900	392.700	27.000
Alcool méthylique	48.100	70.600	22.000
Alumine anhydre	11.600	—	5.000
Alun d'ammon. ou de potasse	373.100	266.100	36.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Glycérine	568.500	401.700	58.000
Nitrates de potasse	1.529.800	1.761.600	774.000
Nitrates de soude, Chili	229.071.000	203.780.300	
Nitrates de soude, Autres pays	5.946.100	146 900	
Totaux	235.017.100	203.927.200	5.404.300
Oxalate de potasse	99.300	102.700	95.000
Silicate de soude ou de potasse	123.600	81.000	10.000
Sulfates d'alumine	1 690.000	2.233.500	169.000
Sulfates de cuivre	25.710.800	22.925.800	11.530.000
Sulfates de fer	36.500	17.300	1.000
Sulfates de magnésie calciné	1.883.900	2.263.400	123.000
Sulfates de potasse	5.222.300	1.809.400	1.147.000
Sulfates de soude	3.053.200	2.327.600	45.000
Sulfate et autres sels de quinine	900	1.000	5.000
Sulfite et bisulfite de soude	154.000	300.600	17.000
Hyposulfite de soude	85.100	90.500	14 000
Sulfure d'arsenic	136.700	135.200	40.000
Sulfure de mercure en pierres	400	100	2.000
Sulfure de mercure pulvérisé	19.500	24 500	124.000
Tartrates de potasse: Lie de vin	9.623.900	6.753.400	2.117.000
Tartrates de potasse: Tartre brut	3.036.700	2.089.500	3.909 000
Tartrates de potasse: Cristaux de tartre	57.300	86.600	83.000
Tartrates de potasse: Crème de tartre	38.400	11.100	62.000
Prussiates de potasse et de soude	57.300	119 500	57.000
Superphosphates de chaux	87.258 900	69.198.100	4.360.000
Engrais chimiques	78.475.500	50.573.400	4.708.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	31.265.000	30.885.100	3.113.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	2.283.500	2.196.700	7.223.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	163.100	111.400	890.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	298.000	113.100	1.654 000 / 529 000
Produits chimiques non dénommés autres	15.684.200	12.719.800	612.000 / 6.772.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Cochenille	212.500	350.000	577.000
Kermès animal	—	1.000	—
Indigo. Indes anglaises	100.300	317.800	
Indigo. Autres pays	272.800	355.800	
Totaux	373.100	673.600	2.847.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	1.600	100	1.000
Cachou en masse	3.786.500	2.330.900	1.716.000
Rocou préparé	204.000	94.500	147.000
Orseille préparée humide en pâte	200	300	—
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	10.000	8.500	15.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales: Garancine	6.400	200	6.000
Extraits …: Autres. Noirs	294.800	210.600	320 000
Extraits …: Autres. Rouges	43.300	62.200	55.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Acide picrique	2.100	2.400	5.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Alizarine artificielle	182.600	190.900	711.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Autres	1.641.300	1.621.100	6.070.000
Outremer	139.400	140.200	138.000
Bleu de Prusse	76.900	85.000	183.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1903 kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	1.600	—
Borax. brut	577.800	625.100	116.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	1.576.100	559.000	424.000
Borate de chaux	75.600	26 300	11.000
Carbonates de magnésie	4.600	26.600	2.000
Carbonates de plomb	2.368.000	2.651.800	185.000
Chlorates de potasse	5.517.900	4.293.200	432.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	1.655.500	982.000	1.277.000
Permanganate de potasse	1.900	8 200	1 000
Chlorures de chaux	9.158.600	18.595.100	1.283 000
Chlorures de magnésium	19.600	46.700	1.000
Chlorures de potassium	708.100	716.400	113.000
Chromates de plomb	5.400	2.700	5.000
Chromates de potasse et de soude	51.400	42.800	10 000
Éther acétique et sulfurique	55.700	36.600	79.000
Chloroforme	5.800	7.900	8.000
Collodion	2.500	4.800	3.000
Glycérine	7.160.600	7.583.900	6.810.000
Kermès minéral	271.700	193.900	431.000
Nitrates de potasse	765.200	891.600	384.000
Nitrates de soude	5.208.100	9.117.000	1.187.000
Oxalate de potasse	4.600	2 000	4.000
Pyrolignites de fer	441.700	378.900	21.000
Pyrolignites de plomb	226.600	442.000	—
Pyrolignites de chaux	600	36.900	—
Silicates de soude ou de potasse	321.300	390.100	31.000
Sulfates d'alumine	26.800	26.000	3.000
Sulfates de cuivre	2.849.700	2.433.000	970 000
Sulfates de fer	2.661.100	1.463.900	106.000
Sulfates de magnésie calcinée	590.600	723.800	33.000
Sulfates de potasse	1.224 200	1.177.300	267.000
Sulfates de soude	15.985.500	24.314.500	799.000
Sulfates de zinc	32.300	31.700	4.000
Sulfate et autres sels de quinine	50.900	38.400	2.597.000
Hyposulfite de soude	42.700	36.000	6.000
Sulfure de mercure pulvérisé	2.100	1.200	7.000
Tartrates de soude: Lie de vin	522.300	1.261.600	114.000
Tartrates de soude: Tartre brut	5.967.800	6.545.100	7.723.000
Tartrates de soude: Cristaux de tartre	6.300	16.600	9.000
Tartrates de soude: Crème de tartre, Angleterre	2.535 500	2.280.900	
Tartrates de soude: Crème de tartre, Autres pays	1.953.000	1.691.100	
Totaux	4.488.500	3.972.000	7 271.000
Tartrates de soude: Autres	17.100	1.900	35.000
Prussiates de potasse et de soude	462.000	558.300	598.000
Superphosphate de chaux	164.499.100	133.376.800	9.686 000
Engrais chimiques	149.993.900	109.840.100	8.805.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	3.594.200	3.048.900	416.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	313 000	292.600	670.000
Celluloïd brut	255.900	204.300	1.828.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	36.900	41.700	193.000
Produits chimiques non dénommés autres	11.612.000	12.987.600	6.246.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Cochenille	194.300	311.200	526.000
Kermès animal	3.300	500	3.000
Indigo	280.900	337.500	1.707.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Carmins — communs	2.500	1.600	9.000
Carmins — fins	200	200	6.000
Vernis — à l'alcool	26.300	20.400	45.000
Vernis — à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.235.800	1.222.700	1.616.000
Encre — à dessiner en tablettes	3.900	2.100	39.000
Encre — à écrire ou à imprimer	153.100	166.100	178.000
Noir — d'imprimeur en taille-douce	7.800	7.000	12.000
Noir — d'Espagne et de fumée	1.326.900	1.230.400	607.000
Noir — minéral naturel	337.400	307.900	44.000
Crayons — simples en pierres	121.500	76.200	107.000
Crayons — composés à gaine de bois	124.300	104.600	304.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	1.000	1.000	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	97.000	92.800	181.000
Ocres broyées ou autrement préparées	640.200	455.900	37.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	253.300	209.800	46.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	25.300	22.100	17.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	90.100	87.600	30.000
Talc pulvérisé	2.391.500	3.586.900	115.000
Couleurs — broyées à l'huile	297.500	338.800	38.000
Couleurs — en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	68.000	86.700	21.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	94.700	86.300	388.000
Couleurs non dénommées. Fr.	3.471.000	3.673.100	1.404.000

IMPORTATION DES TEINTURES

ET TANNINS

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	209.200	223.300	94 000
Curcuma — en racine	401.200	375.700	161.000
Curcuma — en poudre	6.600	2.800	3.000
Quercitron	742.500	881.200	82.000
Lichens tinctoriaux	298.200	275.700	104.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	931.300	810.700	
Écorces à tan, moulues ou non — Algérie	3.564.100	3.118.900	
Écorces à tan, moulues ou non — Autres pays	915.600	1.241.800	
Totaux	5.411.000	5.171.400	647.000
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Italie	4.330.300	4.886.700	
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Autres pays	611.400	968.400	
Totaux	4.941.700	5.855.100	1.087.000
Sumac, Fustet et épine-vinette — moulus — Italie	3.452.400	3.270.900	
Sumac, Fustet et épine-vinette — moulus — Autres pays	1.520.500	656.900	
Totaux	4.972.900	3.927.800	1.188.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues — Turquie	1.925.200	2.209.700	
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues — Autres pays	1.970.600	3.509.900	
Totaux	3.895.800	5.719.600	5.025.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	59.500	56.100	63.000
Cachou en masse	1.087.000	451.500	57.000
Rocou préparé	101.900	80.300	73.000
Orseille préparée — humide en pâte	34.200	31.100	16.000
Orseille préparée — sèche (cudbéard ou extrait)	12.400	11.800	19.000
Garancine	325.000	77.300	319.000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales — Autres — Allemagne	6.005.900	7.550.100	
Extraits … — Autres — Belgique	2.191.400	2.532.800	
Extraits … — Autres — Angleterre	1.700.000	2 157.000	
Extraits … — Autres — États-Unis	376.500	361.700	
Extraits … — Autres — Autres pays	5.092.600	5.029.900	
Totaux	15.366.400	17.631.500	11.615.000
Teintures dérivées du goudron de houille — Acide picrique	1.200	2.700	2.000
Teintures dérivées du goudron de houille — Alizarine artificielle	4 700	7.700	—
Teintures dérivées du goudron de houille — Autres	957.800	885.500	935.000
Outremer	1.653.400	1.149.400	1.771.000
Bleu de Prusse	68.800	89.200	136.000
Carmins — communs	4.500	4.900	18.000
Carmins — fins	5.900	7.000	142 000
Vernis — à l'alcool	145.800	148.600	336.000
Vernis — à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.566.700	1.559.400	1.372.000
Encre à écrire ou à imprimer	1.753.000	1.821.500	2.702.000
Noir — d'ivoire	2.200	900	2.000
Noir — d'imprimeur en taille-douce	600	200	1.000
Noir — de fumée	347.700	491.800	160.000
Noir — minéral	66.600	78.400	6.000
Crayons composés à gaine de bois	64.400	51.100	112.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	988.000	662.200	1.766.000
Ocres broyés ou autrement préparés	22.023.900	21.759.300	1.320.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	58.600	48.400	51.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	41.400	26.200	15.000
Talc pulvérisé	3.813.600	3.848.100	224.000
Couleurs fines pour tableaux	2.400	700	18.000
Couleurs — broyées à l'huile	2.959.100	3.257.000	1.202.000
Couleurs — en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	323.300	294.600	192.000
Couleurs — bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	7.600	4.200	28.000
Couleurs — non dénommées	627.600	447.300	588.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES

ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	18.600	35.000	10.000
Curcuma — en racine	88.900	102.100	32.000
Curcuma — en poudre	8.500	6.800	3.000
Quercitron	29.600	21.400	3.000
Lichens tinctoriaux	90.800	52.700	32.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	9.340.500	7.423.400	
Écorces à tan, moulues ou non — Allemagne	15.177.400	19.927.700	
Écorces à tan, moulues ou non — Suisse	4.096.000	5.739.700	
Écorces à tan, moulues ou non — Autres pays	4.725.100	4.421.100	
Totaux	33.339.000	37.511.900	3.683.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	622.600	257.200	15.000
Safran. Espagne	88.300	95.500	
Safran. Autres pays	2.600	600	
Totaux	90.900	96.100	4.362.000
Autres teintures et tannins	908.200	869.600	73.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Huiles fixes pures d'olive. Espagne	15.923.900	17.228.100	
» Italie	5.503.600	8.579.600	
» Algérie	1.596.000	6.173.300	
» Tunisie	5.593.900	5.241.800	
» Autres pays	971.700	828.700	
Totaux	29.589.100	38.051.500	15.248.000
de palme. Côte oc. d'Af	13.653.000	13.804.300	
» Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	7.223.100	10.806.300	
» Autres pays	4.456.100	2.809.400	
Totaux	25.332.200	27.420.000	10.862.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	4.767.900	4.740.200	1.946.000
de ricin et de pulghère	39.000	19.600	7.000
de lin	1.501.800	1.600.700	315.000
de ravison	7.600	2.300	4.000
de coton	23.400.300	30.340.600	11.883.000
de sésame	51.100	40.500	7.000
d'arachides	39.700	112.200	5.000
de colza	720.200	555.100	19.000
de moutarde	—	600	—
d'œillette	2.000	400	1.000
de pavot	3.400	5.800	—
de navette	15 300	17.700	10.000
autres	169 600	452.700	9.000
Huiles fixes aromatisées	1.900	700	17.000
Huiles volatiles et essences: de rose	841.500	502.800	5.170.000
de géranium rosat	32.000	43.700	1.205.000
toutes autres	397.000	438.000	11.946.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	377.600	603.500	319.000
Gommes pures: d'Europe	42.900	26.500	27.000
exotiques	6.412.000	8.293.200	8.702.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes	1.315.000	852.000	61.000
Goudron végétal	2.784.400	3.056.600	529.000
Huile de résine	33.200	20.000	5.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que le pin et de sapin: Scammonée	8.100	2.500	292.000
Autres	2.770.200	2.244.800	5.592.000
Essences de térébenthine	818.400	899.400	48.000
Baumes. Benjoin	230.900	172.600	225.000
de copahu	10.900	24.800	31.000
autres	167.200	109.000	509.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	521.400	853.300	1.846 000
Camphre raffiné	428.500	111.500	1.613.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	7.690.100	6.999.600	54.684.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sumac fustet et épine vinette: Écorces, feuilles et brindilles	35.800	138.700	5.000
moulus	67.600	38.900	4.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	438.900	415.500	183.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	677.400	301.200	24.000
Safran	57.400	78.800	2.758 000
Autres teintures et tannins	849.700	837.600	62.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Huiles fixes: d'olive	17.256.900	17.176.600	4.283.000
de palme	1.502.500	1.077.900	222.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	9.348.300	10.070.700	4.418.000
de ricin et de pulghère	5.642.800	7.575.500	3.628.000
de lin	4.803.600	3 922.900	2.442.000
de ravison	—	—	—
de coton	4.042.400	4.758.300	898.000
de sésame	14.636.500	12.265.200	8.705.000
d'arachides	7.257.000	6.091.400	4.320.000
de colza	2.446.900	2.751.600	1.066.000
d'œillette	1.341.500	1.397.200	997.000
de pavot	281.600	308.300	167.000
autres	1.648.200	2.198.400	781.000
Huiles fixes aromatisées	23.900	14 200	244.000
Huiles volatiles ou essences: de rose	281.900	429.800	584.000
de géranium-rosat	20.700	15 400	475.000
autres	608.100	680.300	15.467.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	64.900	153.800	18.000
Gommes pures: d'Europe	98 700	115.200	66.000
exotiques: Angleterre	927.000	884.700	
exotiques: Autres pays	1.907.700	1.833.100	
Totaux	2.834.700	2.717.800	3.704.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	24.312.100	29.374.000	3.266.000
Goudrons	1.480.700	1.100.500	207.000
Huile de résine	118.400	313.600	19.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin: Scammonée	200	600	—
autres	877.900	718.500	1.233.000
Essence de térébenthine	7.734.600	4.415.300	5.643.000
Baumes: Benjoin	149.800	132.300	150.000
de copahu	4.600	15.400	5.000
autres	96.300	680.300	22.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucs d'espèces parti-culières. — Glu	6 900	7.100	4.000
Manne	51.300	55.500	134.000
Aloès	60.800	76 900	24 000
Opium	113.800	147.000	161.000
Jus de réglisse	1.271.200	1.192.000	609.000
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	1.500	1.600	1.000
Racines — Guimauve et althéa	1.000	2 100	1.000
Réglisse	1.836.100	2.169 200	671.000
autres	1.596.400	1.621.100	4.690.000
Herbes, fleurs et feuilles	1.273.700	1.304.300	2.846.000
Écorces — de citron, d'orange et de leurs variétés	86.400	235.500	82.000
de quinquina	1.251.200	1.276.800	2 295.000
autres	41.300	43.200	38.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	79.800	61.200	60 000
Fruits. — Baies d'airelles et de sureau	13.300	3.200	2.000
Casse et tamarins	222.500	142.500	75.000
autres	906.200	1.444.700	2.150.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances —	1903.	1902.	1903. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	2.053.023	1.707.934	4.927.000
Soufre. — non épuré (minerai compris) Qm.	1.087.913	855.287	11.423.000
épuré, en canons »	6 458	1.335	74.000
sublimé »	1.869	2.477	10.000
Houille crue. Quint. mét. — Angleterre »	71.392.400	75.587.706	
Belgique »	40.109.600	44.462.764	
Allemagne »	10.714.800	10.299.259	
Etats-Unis »	36.800	434.282	
Autres pays »	3.767.400	1.008.280	
Totaux Qm.	126.021.000	131.792.291	227.532.000
Houille carbonisée (coke). — Belgique »	5.368.700	5.737.908	
Allemagne »	9.633.700	6.733.374	
Autres pays »	240.500	329.615	
Totaux Qm.	15.242.900	12.800.897	34.996.000
Houille agglomérée. — Angleterre »	948.800	1.137.863	
Belgique »	4.467.600	3.971.939	
Allemagne »	317 400	156.484	
Autres pays »	533.600	1.366	
Totaux Qm.	6.447.400	5.267.652	14.448.000
Graphite et plombagine »	31.456	31.409	721.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.	1.454.0?1	1.489.078	9.739.000
Bitumes »	275.729	272.727	1.609.000
Cire minérale ou ozokérite. — brute »	1.094	586	97.000
raffinée »	3.849	3.918	547.000
Jais »	52	55	36.000
Succin »	91	48	445.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. — Quantit. imposées au poids — Russie »	65	11.778	
États-Unis	496.883	807.176	
Autres pays	4.710	83	
Totaux	501.658	819.037	6.149.000
Quantit. imposées au volume. — Russie. Hect.	1.320.100	765.715	
» Qm.	1.102.284	2.469.170	
États-Unis	2 429.000	639.372	
» Qm.	1.943.200	1.975.336	
Autres pays	142.000	719	
» Qm.	113.600	575	
Totaux — Hect.	3.891.100	3.235.604	33.188.000
Totaux — Qm.	3.159.084	2.615.283	

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	15.400	71.500	2.000
Camphre raffiné	75.700	30.800	79.000
Caoutchouc et gutta-percha	4 377.800	3.887.800	27.535.000
Glu	28.100	11.100	31.000
Manne	11.800	14.500	5 000
Aloès	23.600	20.500	2.000
Opium	107.300	134.000	4.000
Jus de réglisse	1.181.700	1.183.100	508.000
Racines — Guimauve et althæa	11.500	14.000	10.000
Réglisse	760.500	877.500	240.000
autres	1.502.100	1.314.500	4.389 000
Herbes, feuilles et fleurs	1.944.600	2.246.700	4.532.000
Écorces. — de citron, d'oranges et leurs variétés	87.800	124.500	49.000
de quinquina	85.500	98.600	104.000
autres	146.300	30.100	141.000
Lichens	181.000	198.300	136.000
Fruits. — Baies de sureau, de myrtilles et d'airelles	34 500	29.000	9.000
Casse et tamarin	156.800	144.300	39.000
autres	747.600	716.600	1.717.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1903.	1902.	1903. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.	1.176.476	658.995	2.824.000
Soufre. — non épuré, minerai compris. Qm.	202 709	335.430	2.128.000
épuré, en canons ou autrement. Qm.	29 350	21.515	417.000
sublimé, fleur de soufre Qm.	76.845	57.530	1.225.000
Houille crue — Belgique Qm.	5.492.400	4.636.262	
Italie »	164.200	143.754	
Suisse »	1.881.500	2.065.297	
Algérie »	12.900	3.300	
Autres pays »	2.386.900	2.340.436	
Provisions de bord. — Navires franç. »	9.213.600	8.597.141	
Navires étrang. »	3.325.300	2.825.770	
Totaux	22.476.800	20.611.960	18.300.000
Houille carbonisée (coke) — Belgique	295.800	188.308	
Suisse	374.200	213.597	
Autres pays	403.800	418.013	
Totaux	1.073.800	819.918	2.286.000
Houille agglomérée — Belgique	7.000	3.200	
Suisse	14.800	81.072	
Italie	—	—	
Autres pays	242.300	389.744	
Provisions de bord. — Navires franç.	1.572.100	1.589.476	
Navires étrang.	19.700	30.492	
Totaux	1.855.900	2.093.984	1.552.000
Houille (Cendres de)	109.700	69.132	54.000
Graphite ou plombagine »	6.145	3.723	88.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	123.546	208.480	824.000
Bitumes »	314.309	339.747	1.841.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1903.	1902.	1903. francs.
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids . . . . Qm.	685	458	7.000
Quantit. imposées au volume. — Russie. Hect.	297.200	153.039	
États-Unis .	459.800	535.151	
Autres pays.	86.700	42.328	
Totaux	843.700	730.518	11.001.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole. — Russie. Qm	583.113	563.350	
États-Unis	255.295	256.550	
Aut. pays.	49.278	53.456	
Totaux	887.686	873.356	8.446 000
Paraffine	7.041	9.015	413.000
Vaseline	433	625	18.000
Or et platine — Minerai . . . . kilogs	3.200	9.164	65.000
battus en feuilles . . .	206	322	634.000
tirés ou laminés . . .	639	384	1.917.000
filés.	577	435	287.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	3.757	2.943	11.835.000
Argent — Minerai.	31.300	56.909	11.000
battu, tiré, laminé ou filé	3.720	5.341	190.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm	5.919	6.421	724 000
Aluminium	180	120	47.000
Fer minerai.	18.328.209	15.633 560	25.659.000
Cuivre minerai	97.963	189.919	8 398.000
Plomb minerai.	345.233	360.986	6.695.000
Etain minerai	18.076	6.724	1.660.000
Zinc minerai	672.581	694 909	12.410.000
Nickel minerai	139.329	583.742	1.707.000
Mercure natif	2.198	2.304	1.315.000
Antimoine minerai	14.228	5.398	95.000
Manganèse minerai	1.099.291	856.300	13.191.000
Cobalt minerai	21.896	3.747	8.643.000
Minerais non dénommés . . .	162.958	81.532	1.886.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS
RAFFINÉS ET DES MÉLASSES
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucres bruts — des colonies françaises — Guadeloupe	38.709.000	14.526.000	
Martinique .	27.315.000	16.947.000	
Réunion. . .	44.220.000	23.873.000	
Mayotte . . .	2.020.000	1.558.000	
Nossi-Bé . .	—	—	
Autres poss.	1.077.000	139.000	
Totaux.	217.580.000	208.485.000	25.360.000
Etrangers, de canne . .	1.197.000	357.000	179.000
Étrangers de betterave. .	—	105.000	2.000
Vergeoises.	51.000	58.000	—
Sucres raffinés. — candis . . .	346.000	168.000	16.000
autres . . .	338.000	385.000	20.000
Mélasses — pour la distillation.	38.320.000	18.735.100	—
autres	2.358.000	1.600.000	7.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,
DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Engrais organiques — Guano. — Pérou. . .	4.352.200	2.641.200	
Autres pays.	2.828.000	1.381.900	
Totaux	7.180.200	4.023.100	1.348.000
autres (non compris les superphosphates de chaux)	42.026.900	43.587.400	4.108.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1903. quintaux	1902. quintaux	1903. francs.
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.	425	747	4.000
raffinées et essences. . . Hect.	127.300	95.781	846.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.	194.656	198.179	314.000
Paraffine	7.012	4.984	394.000
Vaseline	877	485	43.000
Or et platine. — battus en feuilles. kilogs	506	955	1.591.000
tirés ou laminés . »	1.327	917	3.981.000
filés . . . . »	154	142	75.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs	211	861	664 000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs	19.744	22.267	1.790.000
Cendres d'orfèvre . . . . Qm	4.669	3.344	474.000
Aluminium	6.657	7.488	2.218.000
Fer minerai	7.121.726	4.226.992	6.409 000
Cuivre minerai	52.087	—	4.138.000
Plomb minerai.	24.132	28.696	283.000
Étain minerai	12.451	3.446	1.131.000
Zinc minerai	627.301	477.539	11.572.000
Nickel minerai	227	142	3.000
Mercure natif	185	206	47.000
Antimoine minerai	9.039	8.545	43.000
Manganèse minerai	7.168	19.482	86.000
Cobalt minerai	1.053	12.86	306.000
Minerais non dénommés . . .	6.442	2.164	8.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES
BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kileg.	1903. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises	32.831.000	55.039.000	2.854.000
de l'étranger	198.000	141.000	—
indigènes — Angleterre .	39.713.000	139.264.000	
Autres pays.	16.009.000	35.558.000	
Totaux.	108.290.000	341.982.000	9.473.000
Sucres raffinés. — candi.	1.180.000	536.000	141.000
en pains ou agglomérés. — Angleterre.	32.171.000	47.989.000	
Belgique . .	103.000	219.000	
Italie . . .	120.000	263.000	
Suisse . . .	15.132.000	15.935.000	
Turquie . .	8.246.000	12.480.000	
Maroc . . .	25.302.000	23.983.000	
Autres pays d'Asie . . .	6.523.000	6.020.000	
Uruguay . .	1.658.000	3.378.000	
Rép. Argent	599.000	175.000	
Zone franche	5.125.000	5.169.000	
Algérie. . .	18.317.000	15.531.000	
Tunisie. . .	5.728.000	6.164.000	
Autres pays	9.034.000	8.214.000	
Totaux.	128.058.000	145.520.000	30.651.000
raffinés imparfaitem.	5.721.000	17.496.000	630.000
vergeoises	21.816.000	18.488.000	2.264.000

EXPORTATION FRANÇAISE
DES ENGRAIS,
DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC
ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Engrais. organiques — Guano	775.200	305.600	67.000
Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	26.353.600	25.406.300	2.635.000

Importation (Suite)

[M]archandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
[Os] calcinés à blanc	5.860.000	2.651.200	703.000
[No]ir d'os (noir animal)	1.391.100	1.457.400	306.000
[Or]eillons	7.651.400	7.756.200	912.000
[Au]tres produits et dépouilles [d]'animaux	7.320.300	6.645.300	6.213.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

[P]ROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

[M]archandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
[Ép]onges. . brutes	639.300	572.600	8.117.000
[Ép]onges. . préparées	10.300	14.500	452.000
[Mu]sc (pur, vésicules pleines [o]u vides et queues de rats [m]usqués)	132.300	88.200	2.088.000
[Ca]ntharides desséchées, ci[v]ette, castoréum et ambre gris	13.500	16.600	518.000
[Au]tres substances	69.000	94.200	16.500

Exportation (Suite)

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Os calcinés à blanc	142.200	39.800	17.000
Noir d'os (noir animal)	1.296.400	2.005.400	285.000
Oreillons	2.711.600	2.498.100	319.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	461.500	309.900	382.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Éponges. . brutes	323.200	301.100	662.000
Éponges. . préparées	23 800	25.100	1.696.000
Musc	30.500	26.900	307.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	200	600	6.000
Autres substances	77.900	116.700	186.000

BIBLIOGRAPHIE

[R]evue des médicaments nouveaux et de quel[q]ues médications nouvelles; par C. Crinon, 11e édition (1904) chez M. Rueff, éditeur, 106, boule[v]ard Saint-Germain, Paris. Prix : 4 francs.

Dans la onzième édition qu'il publie aujourd'hui, [M.] Crinon a introduit les médicaments nouveaux ayant [fai]t leur apparition dans le courant de l'année qui [vie]nt de s'écouler ; parmi ces médicaments, les plus [im]portants sont : le *Collargol*, la *Dyspeptine*, le [*Fo*]*rmane*, la *Gastérine*, le *Glycogène*, l'*Helmithol*, [le] *Lysoforme*, le *Purgène*, la *Quinoformine*, le *Tachiol*, [la] *Théorine* et le *Véronal*.

Continuant de se conformer au système qu'il a [ad]opté dans le principe, M. Crinon a consacré peu de [pla]ce aux substances encore peu étudiées et ne paraissant pas destinées à un véritable avenir thérapeutique, et les développements dans lesquels il est entré ont été, en général, proportionnés à l'importance réelle ou présumée des médicaments.

Le plan de l'ouvrage est resté le même : on y trouve indiqués sommairement et successivement, pour chaque substance, le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, les caractères distinctifs, l'action physiologique, l'action thérapeutique, les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à son administration, et enfin, les doses auxquelles elle peut être prescrite.

Les premières éditions de la *Revue des médicaments nouveaux* de M. Crinon ont reçu, des médecins et des pharmaciens, un accueil qui permet d'augurer le même succès pour celle qui vient de paraître.

Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie; von Prof. Dr O. Kühling. — 1 vol. de 818 pages avec 404 figures. Prix : 20 M, 1904. — Librairie Friedr. Vieweg et fils, à Braunschweig.

Cet ouvrage, qui en est à sa troisième édition, est consacré dans sa première partie à des généralités indispensables à connaître aujourd'hui dans un cours de chimie expérimentale.

Les 120 premières pages sont consacrées à ces généralités. On y voit décrit l'installation électrique en usage dans les laboratoires, les appareils de projection, les différents appareils et leur théorie, et en particulier celui de l'air liquide, la méthode de Cailletet pour condenser les gaz, l'état critique, les lois de Gay-Lussac et de Dulong et Petit, les méthodes de A.-W. Hofmann et de Victor Meyer pour la détermination de la densité des gaz, celle de Raoult pour le poids moléculaire, les principes de l'électrolyse, les lois de Faraday, etc., etc.

Les pages 125 à 578 sont consacrées à la description des métalloïdes, d'après les plus récents travaux. Enfin les métaux se trouvent décrits de la page 581 à la page 807. A la suite de l'uranium l'auteur n'a pas oublié les substances radioactives.

Une table des matières très complète et par ordre alphabétique termine cet ouvrage.

PETITES NOUVELLES

Le Ministère de l'Agriculture a décidé de prend part, officiellement, à l'exposition internationale l'utilisation des alcools et des industries de la ferme tation, qui aura lieu à Vienne (Autriche), du 16 av au 31 mai 1904.

Une section de bibliographie, en ce qui concer les emplois de l'alcool et les industries de la fermen tation, sera installée dans la partie affectée à l'expo sition spéciale du ministère de l'Agriculture.

Dans le but de donner à cette section tout l'intér qu'elle comporte, le ministère demande qu'on veuil bien mettre à sa disposition des exemplaires reliés d volumes se rapportant à cette question.

Malgré le prix relativement élevé des emplacement des frais de transport et d'installation, le comité de section française a décidé que les auteurs, libraires éditeurs qui voudraient bien envoyer les volume demandés n'auraient aucune somme à verser pou prendre part à cette exposition, le comité prenan à sa charge tous les frais de transport, d'installa tion, etc.

Il suffit donc d'adresser au ministère de l'Agricu ture, 73, rue de Varenne, dès maintenant, à M. Daba président du 5e comité de l'exposition de Vienne, le exemplaires qui vous sont demandés.

Le comité fera tout son possible pour retourner le ouvrages mis gracieusement à sa disposition, mais

...nt donnés les aléas qui existent pour le retour des ...jets exposés à l'étranger, il ne peut être rendu res...nsable des ouvrages qui se trouveraient égarés.

Le Président du 5e Comité, Léon Dabat.

Vu et approuvé :

...Président de la Section Française de l'Exposition,

Viger.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AVRIL 1904
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la photothérapie d'après le procédé de Dréyer; par Neisser et Halberstaedter.

Anatomie pathologique :

Chiari : Des affections aortiques d'origine syphilitique. — Voltke : Contribution à l'étude de la syphilis du cœur.

Pathologie interne :

Hépatoptose et ses rapports avec les maladies du cœur ; par M. A. Stern.— Stassévitch : Cytodiagnostic des pleurésies séreuses. — W. Klink : Hématurie d'origine rénale.

Bactériologie :

Bacillus conjunctividis subtiliformis ; par J. A. Mikhalsky. — J. Chabade : Actinomycose atypique pseudotuberculeuse.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

Bibliographie.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE MAI 1904
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 66

Le sucrage de la vendange; les fraudes et les moyens de les combattre; par M. de Boysson 67

Les droits sucriers dans l'Inde anglaise. 68

L'usage de l'aluminium comme conducteur électrique; par John B. C. Kershaw . 69

- Introduction 69
- Production et prix 69
- Prix relatifs du cuivre et de l'aluminium 69
- Installations en aluminium pour conducteurs électriques 70
- Expériences de durée de l'aluminium et d'autres métaux exposés à l'air 70
- Conclusions 72

Production de l'acide sulfurique; par M. G. Lunge 72

L'or obtenu par le procédé au cyanure . 72

Les mines de Terre-Neuve 72

Raffineries électrolytiques de cuivre en exploitation aux Etats-Unis en 1902. . 73

Bibliographie 73

Traité théorique et pratique de métallurgie générale; par L. Babu, ingénieur en chef des mines, professeur à l'école des mines. 73

Les canalisations électriques; par R. Wittebolle, ingénieur-électricien. 73

Einführung in die physikalische Chemie; par von Dr Walker, d'après la seconde édition par Dr H. von Steinwehr 74

Jahrbuch der Versuchs-und Lehranstalt für Brauerei 74

Petites nouvelles 74

L'école de chimie industrielle de Besançon 74

Revue des Sciences Photographiques . . 76

Annonces 75-80


MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LE SUCRAGE DE LA VENDANGE
LES FRAUDES ET LES MOYENS DE LES COMBATTRE

Par **M. de Boysson.**

(Session générale des agriculteurs de France.)
3 mars 1904.

Voici dans quels termes s'exprimait le rapporteur :

Je ne reviendrai pas sur l'historique des phases successives par lesquelles a passé depuis trente ans la législation des sucres employés aux vendanges.

Vous avez encore tous présents à la mémoire les discussions qui ont eu lieu ici, l'an dernier, sur cette question et les craintes que faisait naître parmi vous la loi du 28 janvier 1903 qui, abaissant de 60 à 25 francs l'impôt général sur les sucres, appliquait ainsi à toute cette denrée le droit réduit que la loi du 28 décembre 1900 accordait exclusivement, et moyennant bien des formalités, au sucre employé à fabriquer les vins de deuxième cuvée destinés à la consommation familiale.

Vous émettiez un vœu demandant que le règlement d'administration publique, complément nécessaire de la loi, donnât aux viticulteurs les garanties nécessaires contre la fraude et protégeât vos intérêts menacés.

Dans quelle mesure les craintes émises au cours de votre dernière assemblée générale étaient-elles fondées ? et quelles garanties a données le règlement d'administration publique du 21 août 1903 ?

Ces questions, vous le pensez, devaient préoccuper votre Commission permanente, et, pour vous apporter des résultats certains, elle a adressé à toutes les associations vinicoles affiliées à la Société des Agriculteurs de France un questionnaire détaillé les priant de nous renseigner sur les résultats de la loi du 28 janvier dans leurs régions et sollicitant leur avis sur les mesures à prendre pour empêcher le développement de la fraude.

C'est le résultat de cette consultation que nous vous apportons aujourd'hui avec les conclusions auxquelles nous ont conduits l'étude approfondie de la question.

Hélas, messieurs, il ne faut pas se le dissimuler, le mal est très grave. Des renseignements qui nous sont parvenus de toutes les régions viticoles, il résulte qu'on a largement usé du sucre pour remonter le degré de vins trop faibles, ce qui est, dans une certaine mesure, une opération parfaitement licite, mais surtout qu'on a fabriqué des quantités considérables de vins de sucre, livrés à la consommation comme vin naturel, soit pur, soit mélangé à des vins de première cuvée.

La fraude s'est pratiquée ouvertement, elle s'est pratiquée dans les chais des négociants qui ont acheté de la vendange ou des mouts; elle s'est aussi pratiquée, *nous devons l'avouer*, chez le propriétaire lui-même.

Tantôt celui-ci a fabriqué le vin de sucre pour son propre compte, mais plus souvent encore il s'est fait le complice du négociant qui achetait la récolte sous la condition d'être autorisé à fabriquer dans les chais même du récoltant les quantités de vin qu'il jugeait utile.

Le sucre a été peu acheté avec la déclaration prescrite par le règlement d'administration publique du 28 août 1903, il a été surtout acheté sans déclaration, les obligations de la loi sont presque partout restées lettre morte.

Il y a en réalité trois sortes de sucrage :

1° L'addition du sucre à la cure sur la vendange, pour relever le degré alcoolique des vins dans les années médiocres, et notamment le degré des vins destinés à l'exportation.

2° Addition de sucre avec addition d'eau opérée soit sur des vendanges fraîches, soit sur des marcs.

La boisson ainsi obtenue se rapproche encore du vin, car on obtient une nouvelle fermentation capable de mettre à profit des sels, des matières tannantes et extractives ou colorantes, que contiennent encore les marcs et qui fourniront, à l'aide des produits de la fermentation du sucre, une boisson susceptible de constituer une précieuse ressource pour le cultivateur et l'ouvrier.

On ne saurait songer à interdire au propriétaire d'utiliser ainsi le produit de ses récoltes, et à l'ouvrier d'acheter des vendanges ou des marcs pour faire la boisson qu'il consommera lui-même. Vos associations, sauf deux ou trois, réclament le maintien de ce droit.

Mais cette opération devient frauduleuse dès qu'elle est destinée aux vins marchands et qu'elle a pour résultat de livrer au commerce, sous le nom de vin naturel, un produit extrait bien plus de la betterave que de la vigne, dans lequel l'addition d'eau est dissimulée par l'introduction artificielle de substances extractives ou colorantes dont la nocivité sur l'organisme humain est trop souvent démontrée. L'intérêt du consommateur est donc aussi compromis que celui du viticulteur, et l'un et l'autre doivent se coaliser contre la fraude.

C'est ce sucrage qui constitue le véritable danger pour nous et qui amènera bientôt notre ruine si nous ne trouvons le moyen de l'enrayer.

Malheureusement, ce genre de fraude est bien difficile à constater ; les produits obtenus, s'ils sont faits avec soin et en tenant compte de certaines précautions aujourd'hui bien vulgarisées, contiennent, surtout si l'on s'est servi de vendanges fraîches, tous les produits normaux du vin, et la science se déclare impuissante à saisir toujours avec certitude la preuve indispensable pour entraîner la condamnation.

De là, messieurs, ces acquittements trop nombreux comparativement aux trop rares poursuites que la régie a osé intenter, acquittements qui, comme le disent avec tristesse nos correspondants, scandalisent les propriétaires qui ont la certitude ou tout au moins la preuve morale de l'existence de la fraude, et qui encouragent trop de gens à entreprendre une industrie où les bénéfices apparaissent immédiats et la répression très incertaine.

3° Enfin il existe une troisième sorte de sucrage qui consiste à fabriquer du vin de toutes pièces sans vendanges et sans marcs.

Cette fabrication semble, à de rares exceptions, ne se pratiquer encore que dans certaines grandes villes et notamment à Paris ; une seule de nos associations correspondantes (l'Hérault) nous l'a signalée comme s'étant produite dans sa région.

Je vous disais que c'est à Paris que cette fraude sévit avec le plus d'intensité ; pour en bien comprendre le mécanisme, il faut savoir qu'il existe dans la capitale deux catégories bien distinctes de marchands en gros : ceux qui ont leurs magasins dans les entrepôts de la ville, Bercy, halle aux vins, etc., et ceux qui ont leurs magasins dans l'intérieur de Paris.

Les premiers sont soumis à l'exercice et à la surveillance de la Régie ; enserrés dans des grilles, ils peuvent difficilement se livrer au mouillage, et nous pouvons dire que leur corporation contient une très grande majorité de commerçants scrupuleux, honnêtes, qu'il est profondément injuste de rendre victimes du mauvais renom qu'on a essayé, à certaine époque, de faire peser sur le commerce de Bercy.

La seconde catégorie de négociants se compose de ceux qui ont leurs chais, ou plutôt leurs magasins en dehors des entrepôts, et qui ne se trouvent soumis à aucun exercice. Ils ont fondé à l'intérieur de Paris de véritables officines, connues sous le nom de baptistères, où ils mettent en œuvre toutes les ressources de la science pour livrer au consommateur parisien du cidre sans jus de pomme, de la bière sans houblon, du vin sans trace de raisin.

La figue semble jouer un rôle important dans cette fabrication ; elle permet, paraît-il, d'obtenir, avec une installation très simple, une boisson à 7 francs l'hectolitre, dont la composition se rapproche sensiblement de celle du vin naturel. M. P. Carle, dans une communication faite, en 1891, à l'Académie des sciences, indiquait que le vin de figue se caractérise par un excès de mannite ; mais, comme on attribue à la mannite la saveur spéciale du Château-Yquem, de quoi se plaindrait le client à qui l'on donne du Lur-Saluces à deux sous le litre ?

Je n'insisterai pas davantage sur ce commerce d'empoisonneurs vulgaires.

Enfin, une autre grave erreur de la loi a été de croire que la fabrication des vins de sucre ne se pratiquait qu'en temps de vendanges. Il ressort des réponses qui nous ont été faites (Gard, Hérault, etc.), que cette fabrication se fait surtout depuis les vendanges et en dehors de tout apport de raisins frais.

Quelques membres auraient voulu que la faculté du sucrage fût restreinte aux seuls récoltants, à l'exclusion des acquéreurs de vendanges ou de marcs ; la majorité a pensé qu'il serait injuste de faire une différence entre celui qui détient de la vendange, parce qu'il l'a récoltée et celui qui la détient, parce qu'il l'a achetée ; mais elle croit que tout individu qui a acquis des quantités de vendanges supérieures à 3 hectolitres par membre de la famille et par domestique attaché à la personne, a fait acte de négociant en acquérant pour revendre, et par suite devrait être imposé à la patente et soumis aux obligations des marchands de vins en gros. Elle espère atteindre ainsi les pseudo-propriétaires, qui, sous le prétexte de posséder 1 hectare de vignes, se livrent, au moyen de vendanges acquises à leurs voisins, à la fabrication de vins de sucre qu'ils vendent comme récoltés dans leur propriété, pompeusement transformée en château.

La science, en effet, s'avoue jusqu'ici impuissante à reconnaître le mouillage ou la fabrication illicite lorsqu'ils ont été faits dans certaines conditions que la pratique apprend bien vite à satisfaire, et des négociants fort honnêtes affirment que certains vins naturels à 8° provenant de vignes submergées sont très inférieurs, à tous les points de vue, à des vins de Narbonne ou de Perpignan à 10° ramenés à 8° par le mouillage, ou même à certains vins de sucre coupés de vin d'Espagne.

Nous voudrions que tous les efforts de nos savants œnologues ou de nos si distingués professeurs d'agriculture, au lieu de tendre encore vers la recherche des meilleurs procédés de fermentation, ou des meilleurs remèdes aux vins malades, se portassent aujourd'hui vers la recherche des moyens propres à discerner les vins naturels des vins faux, qu'à chaque perfectionnement de la fraude la science pût opposer un perfectionnement dans les moyens de la découvrir.

Comme complément de ce rapport ajoutons cette simple remarque.

La plus-value des impôts sur le sucre a fourni pour

Septembre 1903 contre septembre 1902	5 835 000
Octobre 1903 contre octobre 1902 . .	5 601 000
Soit.	13 436 000

représentant à 25 francs les 100 kilogrammes, un mouvement supplémentaire de 53 744 tonnes de sucre, qui ne trouve son explication que dans le sucrage des vins. Que fait donc le Laboratoire municipal ? Est-ce lui ou le Parquet qui se refuse à poursuivre ?

LES DROITS SUCRIERS
DANS L'INDE ANGLAISE

(Board of Trade Journal).

La loi du tarif indien (amendement) de 1902 (n° 8 de 1902) établit une taxe spéciale visant, dans certains cas, le sucre importé dans l'Inde. La présente loi modifie le paragraphe 8A de la loi du tarif Indien, 1894 (n° 8 de 1894) déjà modifié par l'amendement de la loi de 1899 (n° 14 de 1899) en y ajoutant le paragraphe suivant :

« 8B (1). Lorsque le taux de la taxe imposée dans un pays, dépendance ou colonie sur le sucre de provenance extérieure, dépasse le taux de la taxe imposée sur le sucre indigène de plus de 6 francs les 100 kilogs, dans le cas de sucre raffiné, ou de 5 fr. 50 les 100 kilogrammes, s'il s'agit d'autre sucre ; en cas d'importation d'un sucre provenant de ce pays, dépendance ou colonie dans l'Inde anglaise — soit que celui-ci soit importé directement du pays de

production, ou autrement — soit qu'il soit importé sous la même forme que lorsqu'il est exporté du pays de production — soit que la fabrication ou autre cause l'ait transformé, le Gouverneur Général peut par notification faite dans la « Gazette of India » imposer une nouvelle taxe additionnelle qui ne dépassera pas la moitié de l'excédent indiqué plus haut ».

« La présente loi restera en vigueur jusqu'au 31 août 1902 mais ne sera pas applicable aux substances ou articles importés dont le connaissement a été signé et remis avant le 23 mai 1902.

L'USAGE DE L'ALUMINIUM
COMME CONDUCTEUR ÉLECTRIQUE

Par **John B. C. Kershaw**, Londres.

Introduction. — L'usage croissant de l'aluminium comme conducteur électrique pour les lignes de transmission aériennes, principalement aux Etats-Unis, et la demande qui est faite de ce métal comme succédané du cuivre ont amené l'auteur, en octobre 1899, à commencer une série d'expériences d'exposition dans deux localités du Lancashire, Angleterre.

Ces expériences ont été faites dans le but de se rendre compte de la résistance opposée à la corrosion par les tiges et les fils d'aluminium commercial dans les conditions ordinaires avec des fils à découvert, exposés à l'air.

Des échantillons de tiges et de fils d'aluminium ont été fournis par les principales maisons anglaises et afin de rendre la série d'observations plus complète, des échantillons de fil de fer galvanisé, de cuivre et de fil de cuivre étamé ont été également soumis à l'influence atmosphérique.

Les méthodes d'observation et les résultats obtenus au cours de la première période d'exposition (d'octobre 1899 à août 1900) ont été indiqués par l'auteur dans une communication lue devant la *London Institution of Electrical Engineers,* le 10 janvier 1901. La plupart des journaux techniques anglais et étrangers ont rendu compte de cette communication. Tous ceux qui s'intéressent spécialement à la question peuvent se procurer des reproductions de la communication et de la discussion à laquelle elle a donné lieu en en faisant personnellement la demande.

La présente communication est un compte rendu des observations faites depuis la date mentionnée plus haut et des essais chimiques et physiques des fils d'aluminium exposés à Waterloo-Lancashire, ainsi que les résultats obtenus au cours de deux nouvelles périodes d'exposition, à savoir du 22 août 1900 au 6 novembre 1901 et du 9 novembre 1901 au 4 décembre 1902.

Comme on peut juger inutile de répéter une grande partie des renseignements donnés dans le journal des Ingénieurs électriciens du mois de janvier 1901, l'auteur propose de considérer la présente communication comme une continuation de celle de 1901 et se bornera simplement à modifier les tableaux et les indications de la première communication selon les données actuelles.

I. *Production et prix.* — Le tableau I de la Communication de 1901 a trait à la production du monde et au prix moyen de l'aluminium aux Etats-Unis jusqu'en 1899. Ce tableau va jusqu'à l'année 1902 et des copies du tableau augmenté sont entre vos mains.

Vous remarquerez qu'il n'y a pas eu de changement sensible dans le prix de l'aluminium depuis 1897, quoique la production se soit notablement accrue. Il semble donc que les prix du *bed rock* aient été atteints grâce aux méthodes actuelles de production. Une méthode moins coûteuse de préparation de l'aluminium raffiné est nécessaire avant qu'il puisse se produire une nouvelle réduction du prix du métal.

TABLEAU I

Production du monde et prix moyen de l'aluminiun fendant chacune des années de la période 1890 a 1901

Année	Production en tonnes métriques de 2204 livres (1)	Prix par livre en pence dans U. S. A.	Observations
1890	165	—	
1891	233	75	
1892	487	49	
1803	715	37	Qualité moyenne 0,093 à 1,64 % Si 0,32 à 1,66 % Fe
1894	1240	30	
1895	1418	27 1/2	
1896	1789	20	
1897	3394	17 1/2	
1898	4033	18 1/5	Qualité moyenne 0,02 à 0,13 % Si 0,12 à 0,32 % Fe
1899	6807	16 1/5	
1900	7743	15	
1901	7240	15 1/2	
1902	8200	—	

II. *Prix relatifs du cuivre et de l'aluminium.* — En ce qui concerne les prix relatifs du cuivre et de l'aluminium, voici la formule donnée dans la Communication de 1901 pour calculer les prix des deux métaux, à longueur égale, et ayant la même capacité électrique

$$\frac{S \times P \times C}{s \times p \times c},$$

où S P et C représentent le poids spécifique, le prix et la conductibilité du cuivre, tandis que s p et c représentent les valeurs correspondantes pour l'aluminium.

En remplaçant dans la formule donnée plus haut les valeurs indiquées par les chiffres les plus récents (2), nous avons

$$\frac{8{,}93 \times 66 \times 59}{2{,}68 \times 159 \times 100} = \frac{34\,773}{42\,612} = \frac{816}{1000},$$

(1) Tiré de *Mineral Industry Annal*, vol. VIII à XI.
(2) Prix des métaux sous forme de tige au 31 juillet 1903 :

Cuivre . . . . 66 livres sterling la tonne
Aluminium . . 159 » » »

comme prix proportionnel des deux métaux lorsqu'ils sont employés pour les usages électriques ; on voit que le cuivre est le métal le moins cher. Le prix du cuivre électrolytique a toutefois subi des variations si grandes au cours des douze derniers mois que cette cause de supériorité sur l'aluminium peut avoir disparu avant la lecture de cette communication.

III. *Installations en aluminium pour conducteurs électriques.* — En ce qui concerne les installations en aluminium pour conducteurs électriques en remplacement du cuivre, il faut ajouter les renseignements suivants à la liste des lignes de transmission à découvert donnée dans la première communication :

1. Chutes du Niagara et Buffalo, U. S. A., force de 15 000 chevaux transmise à 22 milles. Trois câbles aluminium. Transmission triphasée à 22 000 volts. Chaque câble formé de 39 torons de fil d'aluminium.
2. Chutes de Snaqualmie et Seattle, Californie, force de 12 000 chevaux transmise à 32 milles à 30 000 volts. Nouvelle ligne de transmission en aluminium.
3. Sarno, Pompéi et Torre Annunziate, Italie. Transmission de 450 chevaux, 12 milles à 3 600 volts.
4. Lewiston et Auburn Electric C°, U. S. A. 21 milles.
5. Boston et Maine Railroad, U. S. A. 20 milles.
6. Compagnie d'Eclairage Electrique de Boston, U. S. A. 100 000 livres de métal.
7. Chutes de Shawinigan et Montréal, Canada (en construction). Transmission de la force motrice à 34 milles à 50 000 volts. On dit qu'il faudra 250 000 livres d'aluminium pour cette ligne qui doit être formée de sept torons de fil métallique n° 6.
8. Massachusetts Electric C°, 500 000 livres de métal.
9. Old Colony Street Railway C°, Ms. 10 milles.

L'auteur ne connaît qu'une seule installation de conducteurs d'aluminium à découvert pour la transmission de la force motrice dans le Royaume-Uni et en Allemagne en dehors des usines où l'on fabrique le métal.

IV. *Expériences de durée de l'aluminium et d'autres métaux exposés à l'air.* — Pour les essais de durée de l'aluminium et des autres fils métalliques commencés en octobre 1899, nous donnons les détails suivants tirés de la communication originale, afin de permettre aux personnes présentes de comprendre les méthodes d'observation employées.

« Les tiges et le fil ont été coupés en parties d'une longueur de deux pieds et ont été montés sur des isolateurs en verre en deux cadres, de manière à être parallèles l'un à l'autre, et tous étaient horizontaux par rapport au sol.

Les cadres qui supportaient les fils métalliques ont été placés de manière à ce que les gouttes d'eau qui se réunissent sur les fils par les temps humides ne puissent en aucun cas passer d'un fil à l'autre en mettant en jeu l'action électrolytique. Chaque longueur de fil a été soigneusement marquée et pesée avant d'être soumise à l'influence atmosphérique et les poids ont été notés. Un des cadres avec ses neuf échantillons de fil isolés a été exposé sur le toit d'un édifice à Saint-Helens, Lancashire, depuis le 11 octobre 1899, jusqu'au 23 août 1900, et le second cadre a été exposé dans les mêmes conditions à Waterloo, Lancashire pendant la même période de 10 mois.

Le climat de Saint-Helens est probablement trop bien connu pour avoir besoin d'être décrit ; mais il s'est considérablement amélioré au cours des dernières années par suite de la fermeture de plusieurs fabriques de produits chimiques.

L'endroit où les fils ont été exposés est actuellement particulièrement exempt d'émanations de chlore et de gaz d'acide chlorhydrique.

Waterloo est situé sur la Mersey, à six milles nord de Liverpool, et son atmosphère est celle d'une ville de l'ouest du bord de la mer avec en plus beaucoup de sable. Au cours de la période d'exposition de 10 mois, les cadres n'ont été ni touchés, ni changés de place.

A la fin de cette période, les fils ont été enlevés des cadres, débarrassés de la suie et des malpropretés de toutes sortes qui s'y étaient accumulées, et après avoir été soigneusement séchés à l'air, ont été pesés de nouveau.

La seconde série de fils exposés à Saint-Helens a été, par malheur, détruite en 1901, au cours de réparations faites au toit sur lequel ils avaient été placés ; les essais d'exposition à l'air n'ont pu par conséquent être continués qu'à Waterloo.

Les tableaux II et III contiennent les résultats obtenus avec la série de tiges et de fils installés à Waterloo au cours des trois périodes d'exposition allant d'octobre 1899 au 4 décembre 1902, et les observations et les chiffres notés dans ces deux tableaux méritent d'être examinés avec attention.

En résumant les résultats indiqués dans le tableau II, nous pouvons dire que tous les échantillons d'aluminium ont gagné en poids pendant l'exposition et que *tous* étaient creusés et corrodés, surtout sur la face inférieure, là où les gouttes d'eau s'étaient réunies et où elles avaient séché. Les tiges paraissaient avoir souffert un peu moins que les fils et il est par conséquent probable qu'en étirant l'aluminium en fils, celui-ci subit un changement physique.

Aluminium. — L'échantillon de fil d'aluminium portant le numéro 4, quoique plus pur que les autres échantillons, a cependant été fortement corrodé après une année d'exposition. Les échantillons de ce fil, après une année d'exposition, et les deux tiges d'aluminium, après trois ans d'exposition, sont ici pour que vous les examiniez et que vous donniez votre avis.

Les fils de fer galvanisé quoique n'ayant pas visiblement changé d'aspect ont perdu graduellement en poids, cette perte a été progressive et plus grande la troisième année.

Les deux échantillons, après trois ans d'exposition à Waterloo, sont ici à votre disposition pour être examinés.

Les fils de cuivre et de cuivre étamé, si l'on juge d'après la méthode du poids, ont mieux supporté l'exposition, mais ce dernier fil métallique avait perdu presque la totalité de son étain à la fin de la seconde

année, et les fils sont, comme vous le voyez, impossibles à distinguer.

Le tableau III contient les résultats des essais chimiques et physiques faits avec les fils d'aluminium nos 1 à 4. La caractéristique la plus importante de ces résultats est la proportion élevée des impuretés, la faible conductibilité des échantillons d'aluminium, vendus comme conducteurs dans le Royaume-Uni, au cours de l'année 1899 et la légère détérioration pendant l'exposition.

TABLEAU II

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES D'EXPOSITION POUR L'ALUMINIUN ET LES AUTRES FILS MÉTALLIQUES A WATERLOO, LIVERPOOL

Composition et forme de l'échantillon	1re Exposition du 13 oct. 1899 au 16 août 1900		2e Exposition du 22 août 1900 au 6 nov. 1901		3e Exposition du 9 nov. 1901 au 4 déc. 1902	
	Changements de poids	Observations	Changements de poids	Observations	Changements de poids	Observations
Tige d'aluminium 3/8 de diamètre .	Néant	Ces échantillons étaient tous creusés, surtout sur les parties inférieures où les gouttes d'eau s'étaient réunies et avaient séché.	+ 0,11 %	Fortement creusés et corrodés surtout sur les parties inférieures des tiges.	+ 0,03 %	Fortement creusés et corrodés sur toutes les parties inférieures des tiges.
» » 1/4 » .	+ 0,13 %		+ 0,18 »		+ 0,025 »	
Fil d'aluminium, échant. no 1 . .	+ 0,41 »		Cet échantillon a été retiré pour les essais chimique et physique. Août 1900			
» » » no 2 . .	Néant		× 0 50 %	Fortement creusés et corrodés surtout sur les parties inférieures des fils métalliques.	Cet échantillon a été retiré pour les essais physique et chimique. Novembre 1901.	
» » » no 3 . .	+ 0,55 %		Néant		+ 0,33 %	Fortement creusés et corrodés, surtout sur les parties inférieures des fils métalliques.
» » » no 4 . .	—	—	—	—	+ 0,87 »	
Fil de fer galvanisé, échant no 1 .	— 0,15 %	Pas de changements visibles à l'œil.	— 0,46 %	Pas de changements appréciables à l'œil.	— 0,54 »	Pas de changements appréciables à l'œil.
» » » » no 2 .	— 0,16 %		— 0,80 »		— 1,10 »	
Fil de cuivre, échant. no 1. . . .	Néant	Oxydés à la surface, mais non creusés ou corrodés.	Néant	Le fil de cuivre ne se distingue plus du fil non étamé. Tous deux sont revêtus d'une mince couche de CuO.	— 0,10 »	Les fils ne se distinguent plus l'un de l'autre. Tous deux sont complètement noirs.
Fil de cuivre étamé, échant. no 1 .	Néant		Néant		— 0,06 »	

+ équivaut à gain, — équivaut à perte.

TABLEAU III

ESSAIS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES FILS D'ALUMINIUM EMPLOYÉS POUR LES EXPÉRIENCES D'EXPÉRIENCES D'EXPOSITION A WATERLOO, LIVERPOOL

Numéro de l'échantillon du fil d'aluminium	Provenance et date	Diamètre en pouces	Essais chimiques		Essais physiques					
			% Fe	% Si	Conductibilité relative Cuivre 100	Résistance à la tension Tonnes par m. c.	En kilogrammes Avant l'exposition	En kilogrammes Après l'exposition	Résistance linéaire Microhms par mètre à 15° C. Avant l'exposition	Résistance linéaire Microhms par mètre à 15° C. Après l'exposition
1	British Aluminium Co, 1899.	0,129	2,00	1,06	51,3	?	?	157,50	?	?
2	British Aluminium Co, 1899	0,130	Essais qualificatifs seulement. Si. Fe Na. Traces de Mn et C.		54 0 52,1	11,93 11,86	160,5	157,50	3870	4330
3	T. Bolton et Co, 1899 . . .	0,112	0,59 0,55	0,57	56,9	13,97 14,47	142,25	141,00	4745	4900
4	Callipe et Dettmar, 1901 . .	—	0,41 0,40	0,112 0,146	57,6	11,72 11,47	147,5	147,50	3700	3766

Note 1. — Par suite de la corrosion, les essais de « conductibilité relative » après exposition ne donnent pas de certitude.
» 2. — Essais chimiques des nos 1, 3 et 4 par J. B. C. Kershaw ; du no 2 par les chimistes du Laboratoire National de Physique.
» 3. — Essais physiques des nos 2, 3 et 4 par le Laboratoire National de Physique.

Le fil n° 1 était évidemment allié à du plomb dans le but d'accroître la résistance à la tension, mais le 1 % de silicium était une impureté inutile et fâcheuse. La faible conductibilité relative de 51 pour ce fil n'est que ce qu'on devait attendre d'un échantillon contenant plus de 3 % de silicium et de fer.

On peut alléguer que si des échantillons d'aluminium très pur contenant seulement des traces de silicium et de fer avaient été soumis à l'exposition, les résultats auraient été sensiblement meilleurs. L'objet de l'investigation était d'expérimenter la durée de l'aluminium commercial et l'échantillon de fil métallique qu'on s'était procuré à Londres en 1901, quoique ne renfermant que 0,55 % de silice et de fer, n'a pas subi une année d'exposition à Waterloo sans être fortement et profondément corrodé.

V. *Conclusions.* — L'auteur ne désire pas baser des conclusions inexactes sur le résultat obtenu dans ces expériences d'exposition. Il tient cependant pour démontré qu'une certaine partie des tiges et des fils d'aluminium fabriqués et vendus en Angleterre pour les usages électriques au cours des années 1899 et 1901, ne pouvaient supporter l'exposition atmosphérique sur la côte du Lancashire sans être corrodés.

Il n'est que juste de tirer comme déduction de ces expériences d'exposition que les fabricants d'aluminium ont encore à prouver que ce métal est un succédané durable et satisfaisant du cuivre dans les lignes de transmission aériennes et à découvert ou pouvant être employé dans les installations électriques qui supposent l'exposition à des climats près de la côte.

L'auteur adresse ses remerciements au Dr Glazebrook, du Laboratoire national de Physique, à Londres, pour l'aide qu'il lui a donnée au cours de ces recherches.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFURIQUE

Par **M. G. Lunge.**

Communication au Ve Congrès de chimie appliquée.

C'est l'Angleterre qui tient la tête pour la production de l'acide sulfurique. Elle en a produit, en 1900, 992 400 tonnes au moyen de pyrites et 100 000 tonnes environ, avec du soufre. Il y a 20 ans, elle en produisait 771 770 tonnes avec des pyrites et environ 100 000 tonnes avec du soufre et autres produits. En 1900, les Etats-Unis ont produit 863 282 tonnes avec des pyrites et du soufre, et environ 75 000 tonnes avec de la blende, etc.

Leur production a doublé dans 10 ans.

En Allemagne, on aurait produit, en 1882, 279 356 tonnes, en 1898, 659 554 et en 1900, Lunge estime la production a 878 000 tonnes.

La France n'arrive qu'en quatrième ligne avec 492 000 tonnes en 1899.

La production de l'Italie et de l'Autriche est d'environ 200 000 tonnes, celle de la Belgique, 164 000 tonnes. Celle de la Russie, 125 000 tonnes et celle du Japon, environ 50 000 tonnes.

L'OR OBTENU

PAR LE PROCÉDÉ AU CYANURE

D'après le rapport présenté par M. Bailly au cinquième congrès de chimie appliquée, voici qu'elles auraient été les quantités d'or obtenues par le procédé au cyanure dans les divers pays producteurs :

Années	Transvaal (Onces)	Etats-Unis (Onces)	Mexique (Onces)
1891	35 000	—	—
1892	175 000	—	—
1893	330 000	—	—
1894	600 000	—	—
1895	655 000	75 000	4 053
1896	770 000	135 700	9 931
1897	825 000	190 000	10 207
1898	950 000	245 840	49 170
1899	900 000	428 400	48 832
1900	85 000	497 280	47 936
	5 325 000	1 572 220	170 129

Années	Nouvelle-Zélande		Indes	
	(Onces bullion)	Tonnes traitées	(Onces)	Tonnes traitées (Tailings)
1893	38 160	28 096	—	—
1894	86 728	50 816	—	—
1895	68 354	64 076	3 177	18 965
1896	119 091	63 907	5 364	51 532
1897	263 076	110 161	18 798	132 871
1898	422 418	140 806	30 440	207 713
1899	496 900	165 635	35 776	283 619
1900	452 524	150 841	59 414	455 861
	1 947 251	774 338	153 127	1 150 665

Années	Australie
1897	308 000 onces bullion
1898	398 074 » »
1899	545 563 » »
1900	683 899 » »
	1 935 536 onces bullion

Suivant le même auteur, on produirait en Europe trop de cyanure de potassium et le prix devrait baisser. L'Angleterre en produirait 4 800 tonnes, l'Allemagne 2 500 avec une production possible de 4 100 tonnes et la France 300 tonnes avec la perspective d'en produire 1800.

LES MINES DE TERRE-NEUVE

Suivant M. J.-P. Hawley, chef du département des mines, on aurait extrait : 7 28 721 tonnes de minerai de fer d'une valeur d'environ 5 francs la tonne, 71 482 tonnes de minerai de cuivre d'une valeur d'environ 17-18 francs la tonne, 26 000 tonnes de pyrites à 22-23 francs la tonne. La moitié du minerai de fer a été traitée à Sydney en Nouvelle Ecosse. De très importants gisements de minerai de manganèse renfermait de 35 à 41,5 % de manganèse ont été découverts dans la baie de Conception.



RAFFINERIES ÉLECTROLYTIQUES DE CUIVRE EN EXPLOITATION AUX ÉTATS-UNIS EN 1902

Noms des Compagnies	Production quotidienne approximative Tonnes de 2 000 livres cuivre	Nombre de bacs	Production quotidienne approximative d'or et d'argent
Karitan Copper Work, à Perthamboy, N. Y. . .	150 à 200	1 600	8 000 à 1 000 onces d'argent 175 à 200 » d'or
Guggenheim Refinery, à Perthamboy, N. Y. . .	100 capacité 150	816	25 000 onces d'argent 200 » d'or
Anaconda Mining C°	84 capacité 150	1 430	9 000 onces d'argent 40 » d'or
Nichols Chemical C°, à Laurel Hill, N. Y. . . .	120	120	6 000 onces d'argent 204 » d'or
Boston et Montana C°, à Great Falls Mont . . .	75	324	5 000 onces d'argent 70 » d'or
Balbach C°, à New-Yark, N. Y.	45	430	3 000 onces d'argent 15 » d'or
De Lamar Works, à Cartaret, N. Y.	50	408	10 000 onces d'argent 200 » d'or
Buffalo Works, à Black Rock, N. Y.	30	760	600 onces d'argent
Chicago C°, à Blue Island Ill	5	250	100 onces d'argent 3 » d'or

BIBLIOGRAPHIE

Traité théorique et pratique de métallurgie générale ; par L. Babu, ingénieur en chef des mines, professeur à l'école des mines, Paris, librairie polytechnique Ch. Béranger, 1904. Prix, 25 fr.

Des deux volumes qui composeront l'ouvrage, le premier vient de paraître. Ce premier volume traite les éléments et les produits des opérations métallurgiques.

L'auteur débute par l'étude des minerais : classement, échantillonnage, manutention. Le deuxième chapitre expose l'intervention du capital en métallurgie, sa constitution et sa rémunération. L'organisation du travail dans une usine métallurgique, la détermination des prix de revient, des considérations sur le travail intellectuel du personnel dirigeant et sur le travail manuel, envisagé tant au point de vue de son importance, de sa durée que de sa rémunération, font l'objet du troisième chapitre.

L'auteur passe de là à l'étude de l'énergie considérée d'abord dans ses transformations, ce qui l'amène à exposer les lois qui régissent les transformations (transformations irréversibles et réversibles, équilibres), puis à considérer l'énergie au point de vue de l'élasticité et de la cinématique (forgeage, choc, régularisation des vitesses). Cette introduction posée, on peut passer à un examen approfondi des diverses formes de l'énergie : énergie électrique (effets thermiques et chimiques), énergie chimique (transformations et applications), énergie mécanique (utilisation, production, transmission), énergie thermique (usages, modifications qu'elle apporte et réactions qu'elle provoque). Ces quatre chapitres ont une importance théorique considérable que l'auteur a réussi à bien faire comprendre en restant à la fois simple et précis.

La combustion qui nous sert à produire l'énergie thermique demande aussi à être examinée avec les développements théoriques et pratiques que comporte son utilisation. La partie théorique a été traitée dans un chapitre spécial où nous trouvons groupées toutes les connaissances physiques nécessaires au métallurgiste (chaleurs spécifiques, pouvoir calorifique, températures de combustion et pyrométrie). La production de la chaleur, l'utilisation de la chaleur dans les fours et sa récupération forment autant de chapitres distincts, bien séparés et exposés méthodiquement.

Pour terminer le volume, nous trouvons les généralités indispensables à connaître avant les opérations métallurgiques, c'est-à-dire l'étude chimique et métallographique des alliages et métaux ainsi que l'étude des laitiers et scories.

Comme ce court compte rendu permet de s'en rendre compte, l'ouvrage que nous présentons à nos lecteurs est écrit avec beaucoup de méthode et tout à fait en conformité avec les conceptions modernes. Nous appellerons tout spécialement l'attention sur la partie économique et l'introduction des théories nouvelles, trop longtemps délaissées jusqu'à ce jour dans les ouvrages techniques et que l'auteur a su si habilement présenter.

Les Canalisations électriques, par R. Wittebolle, ingénieur-électricien. — Bibliothèque de l'Ouvrier-Electricien. Tome IV : 1 vol. in-12 avec 158 fig. 1904, Broché, 2 fr. 50. Relié percaline, 3 fr. H. Desforges, éditeur, 39, quai des Grands-Augustins, Paris (VIe).

Ce petit volume est spécialement consacré aux Canalisations électriques. Après avoir rappelé quelques généralités, l'auteur consacre au calcul d'une installa-

tion un chapitre qui, rédigé d'une manière claire et précise, sans formules inutiles, met n'importe qui à même de calculer une installation d'importance moyenne. Ensuite, après avoir expliqué (à l'aide d'un grand nombre de figures) le traitement des extrémités des conducteurs, leur jonction, leur branchement, etc., l'auteur passe en revue les divers systèmes de montage, sur isolateurs, sous moulures, en tubes isolateurs — métalliques ou non — et enfin en tubes métalliques non revêtus d'un isolant.

Cet ouvrage donne des indications intéressantes sur la manière d'exécuter les raccords et les coudes. La canalisation en tubes métalliques nus — si répandue à l'étranger, et encore défendue par les prescriptions françaises, — fait l'objet d'un chapitre spécial.

En un mot, ce petit ouvrage est appelé à rendre de grands services, non seulement aux ouvriers, auxquels il est spécialement destiné, mais à tous ceux — architectes, entrepreneurs, propriétaires, etc., — qu'intéresse la question des canalisations électriques.

Einführung in die physikalische Chemie, par von Dr James Walker, d'après la seconde édition par Dr H. v. Steinwehr, 1 vol. de 428 p. avec 48 figures. Prix 6 M., 1904. — Librairie Friedr. Vieweg et fils à Braunschweig.

Cette traduction de l'ouvrage du professeur de chimie de l'Université de Dundee (Ecosse) s'adresse surtout aux chimistes. Ce sont les propriétés physiques des corps qu'on y trouve décrits depuis les poids atomiques, la loi de Dulong et Petit, la classification de Mendelejeff et de Lothar Meyer, la thermochimie, l'osmose, les propriétés physiques et la constitution des corps, la détermination du poids moléculaire, l'électrolyse et ses applications, la théorie de la dissociation, jusqu'aux principes de la thermodynamique qui terminent l'ouvrage.

Jahrbuch der Versuchs-und Lehranstalt für Brauerei, in Berlin, VI, Band, 1903.

Ce volume montre une fois de plus l'activité et le développement de l'institut de Berlin ; la section des matières premières, s'est complétée par un laboratoire spécial de l'azote et elle donne d'intéressantes recherches sur la culture de l'orge et du houblon. La section des machines s'est appliquée à l'étude des combustibles, question d'une si grande importance économique ; le compte rendu des opérations d'analyse et des contrôles de fabrication renferment également des données pleines d'intérêt. Une bonne moitié du volume comprend le compte rendu détaillé de l'assemblée annuelle des adhérents ; les diverses sections : matières premières, malterie en brassage, fermentation, machines, fermentation haute, renferment des communications suggestives, et on comprend que de telles réunions soient fréquentées et appréciées par les brasseurs allemands.

PETITES NOUVELLES

L'école de chimie industrielle de Besançon.

Une véritable école de Chimie industrielle existe depuis sept ans à l'Université de Besançon avec ses trois années distinctes et ses examens de passage d'une année à l'autre. Son but est de faire des chimistes, soit pour l'industrie, soit pour les laboratoires.

Lors de la réorganisation de la Faculté des Sciences un laboratoire vaste et bien éclairé, dans lequel peuvent travailler 40 élèves, fut prévu.

Ces élèves passent toute la journée au laboratoire, qu'ils ne quittent que pour suivre les cours de chimie générale, de minéralogie et de chimie industrielle.

L'enseignement de la chimie industrielle a été confié à M. Genvresse, qui s'en occupe très activement. Il réunit en outre les élèves une fois par semaine et les exerce à traduire les ouvrages allemands de chimie. Sur ses conseils, quelques-uns se disposent à aller passer une année à l'étranger pour compléter leur instruction.

Le programme du cours de chimie industrielle est très bien compris et n'offre pas de lacunes.

Quant au programme des travaux pratiques, il est sensiblement celui de l'école de Zurich, dont la valeur est bien connue.

Cet enseignement (chimie industrielle) est le premier qui ait été fondé à la Faculté des Sciences ; son succès, qui s'est affirmé dès le principe, a cru sans cesse ; il est aujourd'hui en pleine prospérité.

Il est donné en trois parties : le cours du professeur, les travaux pratiques et les visites d'usines. Le cours est, au prix d'un labeur incessant de la part du professeur, tenu au courant des perfectionnements les plus récents de l'industrie. Les travaux pratiques, grâce à la bonne installation que nous devons à la libéralité de la ville, ont pris le développement indispensable à ce genre d'études ; le laboratoire est fréquenté par les étudiants tous les jours, et du matin au soir. Les visites d'usines, avec explications données sur place par les praticiens eux-mêmes et coordonnées par le professeur, complètent utilement l'enseignement spécial de la chimie industrielle.

En un mot, l'organisation parfaite de l'enseignement chimique à la Faculté des Sciences répond au programme d'une véritable école de chimie.

Conditions d'entrée. — Il n'y a point de concours ou d'examens d'entrée. Le professeur de chimie industrielle instruit chaque demande et, pour l'admission, tient compte surtout des renseignements fournis par le chef de l'établissement d'où sort le candidat. Aucun grade n'est exigé. Cependant ce n'est qu'exceptionnellement que l'on a admis des jeunes gens n'ayant pas au moins leur examen de rhéthorique et l'admissibilité aux épreuves orales de la deuxième partie du baccalauréat; deux seulement, jusqu'à présent, n'avaient aucun grade. Sur la recommandation

du professeur de chimie industrielle, M. le Ministre a bien voulu dispenser l'un d'eux du baccalauréat, ce qui lui a permis d'être reçu licencié avec la mention « très bien ».

Travail des Etudiants. — En première année, les étudiants suivent les cours de chimie industrielle, de chimie générale et de minéralogie. Ils assistent, en outre, au cours de chimie du P. C. N. Au laboratoire, où ils manipulent 24 heures par semaine, ils font des préparations, des analyses qualitatives et des analyses quantitatives par les liqueurs titrées. A la fin de l'année ils passent des examens écrits, pratiques et oraux portant sur les matières enseignées dans l'année. La minéralogie, lorsque les étudiants ont des connaissances en mathématiques suffisantes, est souvent remplacée par la mécanique, la physique générale ou l'électricité industrielle. Nous verrions avec plaisir nos étudiants, qui se destinent à l'industrie des parfums, préparer le certificat d'études supérieures de botanique générale. Ceux qui choisissent la minéralogie ont, en général, à la fin de l'année scolaire, leur certificat d'études supérieures de minéralogie.

En deuxième année, les étudiants suivent encore les cours de chimie industrielle et de chimie générale, ces cours durant deux ans. Au laboratoire, pendant vingt-quatre heures par semaine, ils font des préparations de matières colorantes et de parfums et des analyses quantitatives par pesées. Ils subissent, à la fin de l'année, les épreuves des certificats de chimie industrielle et de chimie générale, ce qui avec un troisième certificat, par exemple celui de minéralogie, leur donne le grade de licencié ès-ciences. Ceux qui ne sont point bacheliers passent les mêmes examens, mais dans une salle à part pour les épreuves écrites.

En troisième année, les étudiants, n'ayant point d'examens à préparer, ne font que des travaux de la-

boratoire, trente-trois heures par semaine, le professeur donnant congé le jeudi soir aux trois années. Là, les étudiants doivent faire preuve d'initiative personnelle, apprendre à faire la bibliographie d'une question en langues française et étrangère; ils font de l'analyse élémentaire organique, de la chimie, physique (cryoscopie, polarimétrie, etc.). Ils étudient en outre et surtout la partie de la chimie où ils pensent devoir entrer; et tout cela, de telle façon qu'ils puissent rendre des services appréciables dans l'industrie ou dans un laboratoire.

Revue des sciences photographiques

La *Revue des Sciences photographiques*, dont le premier numéro vient de paraître chez Charles Mendel, est destinée à tenir les lecteurs au courant de toutes les recherches concernant la théorie des procédés photographiques et les applications scientifiques de la photographie. Outre ses articles originaux, elle publie un compte rendu détaillé de tous les travaux parus à l'étranger, de toutes les communications concernant les théories photographiques, faites dans les Sociétés savantes françaises et étrangères. — La photochimie, la photophysique, les applications scientifiques de la photographie, telles sont les principales matières qui seront traitées dans ce nouveau périodique auquel nous souhaitons plein succès.

Voici le sommaire du premier numéro (avril 1904):

Avis au lecteur. — La focimétrie photogrammétrique (commandant Legros). — Sur la photochimie de l'iodure d'argent (Lupo Cramer). — Sur la reproduction des objets difficiles par la photomicrographie (L. Mathet). — Photographie de la comète Borrelly (F. Quénisset). — De l'influence de l'état hygrométrique de l'atmosphère dans la fabrication des papiers photographiques (Dr Léo Bakeland). — Sociétés savantes. — La photographie et ses applications scientifiques dans les périodiques en 1903.

PLANCHES HORS TEXTE :

I. Diatomées à des grossissements divers (Tirage aux sels d'argent).

II. Photographies de la comète Borrelly (Héliogravure en creux).

Le prix de l'abonnement est de 20 francs pour la France, 25 francs pour l'Etranger. — Chaque numéro, pris séparément, 2 francs. Librairie photographique Charles Mendel, 118, rue d'Assas, Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Sur la présence de la lécithine dans les pépins de raisins et dans les vins; par Weirich et Ortlieb.

Chimie biologique :

Segen : Formation du sucre dans le foie. — R. Adler et O. Adler : Sur une réaction se produisant dans l'urine traitée par la résorcine.

Pathologie interne :

Etiologie du rhumatisme, marche insidieuse, régime dans le jeune âge ; par J. E. Winters. — Pathologie de l'irritation spinale ; par S. Mott. — Internement forcé des alcooliques dans des sanatoriums spéciaux ; par Th. Rybakov.

Pathologie externe :

Quelques observations sur l'anatomie, la physiologie et la réfection du plancher palvien ; par G. Lee.

Bactériologie :

Sérothérapie du poison ophidique ; par le Dr Vidal Brazil. — Murata : De l'immunisation contre le choléra.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 82

Traitement des concentrés sur le Rand ; par H. S. Denny 83

Conditions actuelles 83
Traitement des concentrés 84
Expériences d'extraction avec des limons par agitation dans une solution de cyanure 86

Les gisements de soude ; par M. V. Seymour Bryant 87

Le convertisseur Manhés aux Etats-Unis 88

La production de chromite aux Etats-Unis 88

L'industrie chimique en Allemagne . . . 89

Raffineries électrolytiques de cuivre en Europe 89

L'arsenic dans l'Amérique du Nord . . . 89

Bibliographie 90

Brasserie et malterie ; par P. Petit, professeur à l'Université de Nancy, directeur de l'Ecole de Brasserie 90

Essais des combustibles ; par D. Sidersky, ingénieur-chimiste 91

Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole ; par Aimé Witz 91

Annonces 91-96

TRAITEMENT
DES CONCENTRÉS SUR LE RAND

Par **H. S. Denny**

(*The Engineering and Mining Journal*, 1903.)

Conditions actuelles. — En juillet 1899, sur 77 Compagnies de production, il y en avait 14 qui fabriquaient et traitaient des concentrés. Huit d'entre elles employaient le procédé au cyanure et six la chloruration. Ce mois-là, on traita plus de 4 000 tonnes sur environ 800 000 tonnes de minerai broyé. Une Compagnie seulement avait son matériel de chloruration à elle, sur les six dont les concentrés étaient chlorurés, dans le cas des cinq autres les concentrés étaient vendus aux usines de chloruration.

Par rapport au nombre total de tonnes de minerai broyé, la proportion du minerai traité comme concentré est, par conséquent, d'environ 5 % et comme la proportion moyenne sur toute l'étendue du Rand serait quelque chose comme 3, il y a évidemment une divergence d'opinion quant à l'utilité de l'opération.

La concentration a surtout pour but de séparer une certaine partie, qui renferme une forte proportion d'or moyen, du reste de la gangue de qualité inférieure ; et la raison de cette séparation est que le traitement appliqué à la partie de qualité inférieure ne réussit pas aussi bien sur les concentrés ainsi séparés et qu'un traitement particulier devient ainsi nécessaire.

En d'autres termes, la question se résume ainsi : tandis que, dans certains cas, en adoptant la concentration, nous parvenons à récupérer en moyenne, 88 %. par exemple, de l'or total de la pulpe, nous ne pouvons, sans elle, obtenir plus de 78 %, par exemple.

Si l'on accepte cette assertion comme à peu près exacte, il s'ensuit que la nouvelle extraction ainsi obtenue doit représenter une plus grande marge de profit après le payement de toutes les dépenses nécessitées par l'opération entière que si l'on employait le traitement ordinaire sans concentration.

La valeur de concentration est donc le profit accru qui résulte d'une extraction d'or plus élevée après paiement de toutes dépenses. Si nous considérons l'application de la concentration, les points à considérer sont ;

1) Le *titre* des concentrés ;

2) La valeur des concentrés ;

3) La manière dont ils se comportent dans le traitement ordinaire de cyanuration tel qu'on l'emploie pour les sables.

Si nous prenons le cas d'une usine en fonctionnement, il n'est pas difficile de déterminer ces trois facteurs. On peut évaluer les deux premiers d'après l'échantillon de pulpe de chaque jour et le troisième d'après les résidus des cuves de cyanure et les dépôts de limons.

En réalité, le titre d'essai des deux derniers produits mentionnés pourrait, dans presque tous les cas, être pris pour guide, puisque si le titre est élevé, c'est qu'il existe dans le minerai quelque élément réfractaire qui demande un traitement spécial. Pour s'en assurer, il faut *laver* avec soin les résidus et les limons et faire l'essai des concentrés obtenus ; dans la plupart des cas, d'après mon expérience, on s'apercevra que l'indice élevé est dû aux concentrés.

Quoique les minerais de la roche principale du Witwatersrand puissent être décrits avec juste raison comme ayant une constitution minéralogique remarquablement uniforme, ils présentent des différences physiques qui nécessitent des traitements métallurgiques différents.

Premièrement, il existe des différences sensibles au point de vue de la dureté entre la Roodepoort United Main Reef, par exemple, et les mines de New-Goch ; ce qui est bien démontré par une expérience faite récemment par un habile marteleur qui a foré dans la première de ces mines 6 pieds en 2 heures 40 contre 5 à 8 heures dans la seconde. De même, aux moulins de ces mines où l'on broie le minerai sur des cribles à 25 mailles (600 trous par pouce carré), on constate qu'une plus grande quantité de pulpe passe à travers les cribles à 90 mailles dans la mine de Roodepoort United que dans celle de Goch. A Roodepoort, on se trouve ainsi en présence d'une plus grande proportion de limon.

Secondement, nous remarquons que la pyrite de l'une des mines a une plus grande tendance *à produire du limon* que celle de l'autre.

Troisièmement, nous avons démontré que tandis que, dans l'une des mines, l'élément pyritique se laisse facilement enlever son or par le traitement ordinaire de cyanuration, par suite de ce fait qu'il *donne plus de limon*, nous ne pouvons, dans les autres cas, obtenir qu'une faible extraction.

Quatrièmement, dans un endroit, l'élément pyritique est inférieur à 2 %, tandis que dans une autre, il est de plus de 4 %.

Cinquièmement, même dans les minerais *de qualité supérieure*, les concentrés peuvent avoir dans une mine, un titre d'or très élevé et, dans d'autres, un titre relativement faible.

Par conséquent, il est clair que, par suite de ces différences, le traitement dans une mine peut différer considérablement de celui adopté dans une autre et donner, dans les deux cas, des résultats satisfaisants.

Si l'on a des concentrés donnant à l'essai 5 onces par tonne dont on ne peut extraire que 50 % par le traitement ordinaire de cyanuration, il faut avoir recours à la concentration et à un traitement spécial, tandis que si l'on peut, au contraire, obtenir une extraction élevée, 90 % par exemple, par le procédé ordinaire, la concentration n'est pas nécessaire.

Entre ces deux extrêmes, il se présente un grand nombre de cas intermédiaires qu'il importe de déterminer avec soin.

Les frais élevés de la concentration interdisent de traiter d'autres concentrés que ceux à titre élevé, si l'on considère que la valeur des concentrés se trouvant diminuée, plus grands sont les frais du traitement pour l'or récupéré.

Actuellement, nous obtenons à la New-Goch entre 180 et 220 tonnes environ de concentrés par mois, variant comme valeur entre 4 et 6 onces.

Nous vendons ces concentrés à des usines de chloruration qui nous donnent 82 % de la valeur sur tout ce qui excède 5 onces, en mettant l'or à 19,20 dollars l'once.

Sur les concentrés à 5 onces qui valent environ 100,80 dollars la tonne, nous payons 18 % sur 96 dollars, soit 17,28 dollars, plus le transport et les autres frais, ce qui donne un total d'environ 19,20 dollars correspondant à 5,64 dollars par once.

Sur les concentrés à 4 onces, nous n'avons que 80 %. Une tonne vaut environ 81,60 dollars, tandis que nous avons 80 % sur 76,80 dollars, moins les frais, ce qui nous laisse environ 57,60 dollars la tonne, soit une perte sur le traitement d'environ 6 dollars par once.

Les frais indiqués ci-dessus ne concernent que le traitement. Le prix de revient de la concentration doit être déduit du bénéfice; je traite ce point plus loin.

Pour les concentrés à 20 onces, nous avons 408 dollars par tonne et comme le tant pour cent qui nous est accordé ne représenterait probablement pas plus de 19,20 dollars de frais par tonne, la proportion devient très faible.

Les concentrés à une once ne couvriraient pas les frais de production et du traitement par le procédé de chloruration.

Le prix élevé du procédé limite par conséquent l'emploi du traitement aux concentrés de haut rendement et même pour ces derniers, les frais sont excessivement élevés.

Traitement des concentrés. — L'une des principales objections à la concentration est assurément la difficulté de traiter le produit obtenu et la dépense qui en résulte; même aujourd'hui, nous ne voyons pas sous ce rapport d'amélioration sensible sur la pratique d'il y a dix ans.

Le procédé de chloruration, quoique idéal au point de vue métallurgique est, comme nous l'avons démontré, trop coûteux pour être appliqué à d'autres minerais que ceux à titre élevé et même pour les concentrés à 5 onces, il absorbe une très notable partie du bénéfice par le fait du traitement.

En ce qui concerne l'extraction, les résultats ne sauraient être plus satisfaisants, puisque, soit que les frais représentent 1 ou 10 onces, on peut compter sur une extraction de 98 %.

Il est certain que les frais pourraient être notablement réduits si un groupe de compagnies, adoptant toutes la concentration, s'entendaient pour installer une usine commune; mais, ainsi que nous l'avons dit, le nombre de ces compagnies est relativement faible et un projet de ce genre est, par conséquent, difficilement réalisable.

Pour une seule mine, les frais d'installation seraient si lourds que les avantages deviendraient problématiques.

Nous avons, bien entendu, le procédé de cyanuration qui, dans certains cas, pour une charge contenant environ 20 % de concentrés donnera, après un long traitement, une extraction de 90 %, mais qui, dans d'autres, n'atteindra même pas 30 %.

Le problème consisterait à obtenir une extraction égale à celle du procédé de chloruration avec des frais de traitement aussi réduits que ceux du procédé de cyanuration.

Cette réduction nécessaire des frais de production élimine tout d'abord le procédé de chloruration du nombre des solutions possibles, puisque le coût de la calcination seule, s'élève à quelque chose comme 4,80 dollars (1).

Il nous faut donc donner notre attention à quelque autre méthode.

Toutefois, avant d'entrer davantage dans la question, il serait peut-être bon d'étudier les difficultés initiales qu'elle comporte.

La majorité des chimistes s'accorde, je crois, à reconnaître que la nature de l'association de l'or et de la pyrite dans nos concentrés est purement mécanique et non chimique, c'est-à-dire qu'étant donnée une désagrégation suffisamment complète de la pyrite, tout l'or qu'elle contient se trouvera à l'état d'or libre.

Si l'on accepte cette assertion comme exacte, il est toutefois impossible de dire à quel degré de finesse il serait nécessaire de broyer la pyrite pour libérer tout l'or qu'elle renferme, puisque, selon toute probabilité, après en avoir tiré 99,9 %, le 0,1 % restant ou une partie de ce 0,1 % serait si réduit qu'il défierait tout procédé de pulvérisation.

Nous avons, cependant, à nous préoccuper surtout du point de vue pratique, c'est pourquoi la proportion indiquée serait suffisante.

Il est évident que si une particule d'or est enclose dans une masse de pyrite et que nulle solution de cyanure ne puisse parvenir à l'en *séparer*, nous ne pouvons espérer dissoudre cet or dans une solution de ce genre, et il est, par suite, également évident que notre extraction se trouverait modifiée selon la proportion d'or libérée.

Dans le procédé de chloruration, nous commençons par l'opération de la calcination qui a pour but d'amener la pyrite à l'état convenable pour que la solution de chlore puisse aisément arriver à toutes les particules d'or primitivement encloses dans la pyrite, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un traitement préparatoire; il en résulte que la solution n'ayant pas d'action sur la pyrite, les particules d'or enfermées sont susceptibles d'échapper à l'action du dissolvant.

Je suis convaincu que c'est à cette cause, en dehors de la difficulté de la circulation quand on traite des *charges* de pyrites, qu'on doit attribuer le peu de succès avec lequel on a jusqu'ici essayé de traiter les

(1) M. Denny dit : « 20 shillings, mais dans ce pays, 1 dollar serait un chiffre raisonnable pour le grillage. La différence provient probablement des salaires élevés et du prix des denrées à Johannesbourg.

concentrés par la solution de cyanure. C'est pour cette même raison que beaucoup de mines n'ont pas employé la concentration, tandis que d'autres encourent des frais élevés pour faire usage de ce procédé.

Je me propose maintenant de décrire brièvement quelques expériences que j'ai faites récemment aux mines d'or de New Goch où, ainsi que je l'ai déjà dit, nous obtenons, avec 60 pilons, plus de 200 tonnes de concentrés par mois, représentant une valeur de 4 à 5 onces dont le traitement par chloruration nous revient à environ 24,7 % de la valeur brute.

Avant d'entrer dans le détail de ces expériences, il peut être intéressant de noter qu'après une étude approfondie, j'ai constaté que l'or contenu dans les sulfures du minerai sur le West Rand était d'extraction plus facile quand on le traitait en même temps que les sables par le traitement de *percolation* ordinaire que celui des sulfures de l'East Rand.

Dans les premiers essais qui ont été faits en vue de déterminer la valeur pratique du traitement par le cyanure des concentrés de Frue-vanner provenant des mines de New-Goch, on a eu recours au procédé de filtration ordinaire en prenant des quantités différantes de solution et des titres différents.

Aucun de ces essais n'a donné de résultats satisfaisants, quoique, dans chaque cas, le traitement ait duré un mois plein.

Après avoir étudié avec soin l'ensemble de ces résultats, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1) Les solutions faibles ne dissolvent pas l'or assez rapidement (une solution plus concentrée, même vers la fin du traitement, a eu invariablement pour résultat d'activer l'extraction).

2) L'emploi d'une solution très concentrée rend excessive la consommation de cyanure.

3) L'augmentation de volume de la solution n'accélère pas beaucoup l'extraction.

4) N'importe quelle solution de concentration déterminée dissout une quantité d'or de plus en plus faible ; mais il n'y a pas un grand écart entre la proportion d'or dissoute par la première solution et la dernière.

5) La percolation simple donne une extraction très faible.

6) L'état des concentrés tels que les moulins les produisent habituellement rendait impossible une extraction élevée par ce procédé.

Un des points curieux de cette expérience est que dans la couche supérieure de la cuve employée, l'extraction était bien plus élevée que dans la couche inférieure.

Voici le résultat d'une des expériences au cours de laquelle on a employé une solution à 0,4 % :

Titre d'essai de la charge (poids de 200 livres)	149,4 Pennyweight (1) par tonne
Titre d'essai des résidus . .	42,2
Extraction	71,62 %
Consommation de cyanure .	20,56 livres par tonne

(1) Pennyweight = 1,66 gr.

Au cours de cette expérience, la rapidité de la dissolution a diminué graduellement pendant toute la durée du traitement ; au bout de 28 jours de traitement, elle avait diminué de 50 % par rapport au premier jour.

Si l'on considère que la quantité d'or diminuait aussi, on verra qu'il n'y a pas grand écart entre la quantité extraite chaque jour et celle de la veille.

Pendant toute la durée des expériences, on a employé des concentrés fraîchement préparés et soumis, avant le traitement, à un lavage alcalin.

Arrivés à la conviction que nous ne pouvions, par cette méthode, espérer obtenir une extraction satisfaisante, nous avons dirigé notre attention sur une nouvelle série d'expériences basées sur l'agitation.

Nous avons été assez heureux pour avoir le concours de M. T. H. B. Wayne, chimiste et métallurgiste distingué, qui a acquis une grande expérience dans ce genre de questions dans les mines de l'Australie Occidentale. Les expériences que nous allons exposer ont été faites sous sa direction.

L'agitation avec les solutions de cyanure et de bromo-cyanure n'est pas une idée nouvelle ; le procédé a été essayé à la Nouvelle-Zélande, en Australie, en Californie et dans d'autres pays.

Pendant un certain nombre d'années, on l'a employé dans le traitement des limons, soit par décantation, soit à l'aide du filtre-presse.

On a aussi recours à l'agitation dans différentes méthodes de chloruration. Dans le procédé Reicken, tout le minerai grillé est traité par agitation dans la solution de cyanure, mais je ne connais pas d'usine actuellement en fonctionnement qui ait adopté cette pratique pour le traitement des concentrés.

On peut admettre comme axiome que l'or en contact avec les solutions de cyanure se dissout plus rapidement quand on élève la température et qu'on augmente la pression et l'agitation.

Les résultats de certaines des expériences ont montré que, dans quelques cas, cette accélération a été telle que la dissolution s'est effectuée quatre fois plus rapidement que par les solutions à température ordinaire.

Cette accélération correspond toujours à une plus grande consommation de cyanure et, je crois, pour ma part, qu'il est possible d'obtenir des résultats satisfaisants et plus économiques en agitant sans chauffer. Nous avons, en conséquence, décidé de nous passer de ce facteur de surchauffage dans nos expériences.

La substance dont nous nous sommes servis au cours des premières expériences d'agitation consistait en limons qui représentent les produits les plus fins obtenus, et les conclusions que nous allons indiquer sont le résultat d'une série d'expériences faites dans des conditions différentes et qui démontreront que, dans bien des cas, on a obtenu une extraction élevée dans un laps de temps assez court.

1) Etant donnée une ample provision de dissolvant, on peut se dispenser d'employer la chaux ou la soude caustique quand on traite des concentrés fraîchement préparés.

2) La présence d'un or assez grossier n'est pas une objection sérieuse quand on a recours à l'agitation quoique, à mon avis, il soit préférable, dans tous les cas, de passer la substance sur des plaques de cuivre avant d'agiter, c'est-à-dire si les concentrés ont été pulvérisés une seconde fois.

3) La dissolution lente en apparence de l'or, vers la fin du traitement, est due, dans une certaine mesure, à la concentration moindre de la solution, mais elle est surtout attribuable à l'espace réduit occupé par les particules d'or qui viennent en contact avec la solution. Naturellement une partie de l'or est plus ou moins enclose dans les fissures des particules en traitement et la dissolution de ces particules en devient plus lente.

4) Finalement, la rapidité de la dissolution dépend :

a) de la libération de l'or, grâce à un fin broyage,

b) la concentration de la solution,

c) du volume de la solution.

Les facteurs de dissolution présenteront dans la pratique des différences provenant de la substance particulière qu'il s'agit de traiter.

En se reportant aux indications du tableau, on remarquera que, dans certains cas, les résultats se contredisent. Par exemple, dans le cas H, on a employé à la fois la chaux et l'acétate de plomb, sans conséquence fâcheuse en apparence, mais dans les cas S et T, il semble qu'ils aient notablement diminué l'extraction.

Expériences d'extraction avec des limons par agitation dans une solution de cyanure

	Date (1902)	Titre des charges	Extraction	Quantité de concentrés	Quantité de solution	Concentration de la solution		Consommation KCy	Alcali employé	Résidus	Nombre de révolutions par minute	Concentration de la solution $Pb(C^2H^3O^2)^2$	Temps (heures)	Titre d'essai de la solution solution par tonne	En présence de :
		Quintaux	%	Grammes	Grammes	%		Livres		Quintaux				Quintaux	
A	15 déc.	43,6	66,0	300	300	1		6,0	NaHO	15,6	28	Néant	10	28,0	Air
B	15 déc.	72,9	68,2	500	275	1		3,74	NaHO	20,0	28	Néant	10	78,0	Air
C	15 déc.	49,2	93,5	300	300	1		6,4	Chaux	3,2	28	Néant	10	46,0	Air
D	15 déc.	65.65	83,0	500	275	1		4,4	Chaux	11,2	28	Néant	10	99,0	Air
E	15 déc.	82.0	93,0	300	300	1		7.0	Chaux	5.0	28	0,6 %	10	77,0	Air
F	17 déc.	101,78	97,7	500	250	1		3.4	Chaux	2,34	33	0.1 %	5	198,88	Air
G	17 déc.	108 8	95,6	500	250	1		3,6	Chaux	4,8	33	0,5 %	5	208.8	Air
H	17 déc.	107,4	95.53	500	250	1		3,6	Chaux	4.8	33	1,0 %	5	205,2	Air
I	17 déc.	96 0	88,7	500	250	5		3,6	Chaux	10.8	33	1,0 %	5	170,4	Air
J	17 déc.	101.8	92,34	400	200	5		3,6	Chaux	7.8	33	1,0 %	5	188.0	Air
K	19 déc.	85,0	94,1	500	250	2		13,0	Chaux	5,0	33	Néant	5	160.0	Air
L	19 déc.	76,0	94 7	500	250	2		13,0	Chaux	4.0	33	0.0 %	5	144,0	Air
M	19 déc.	77.5	98,0	300	300	2		11,0	Chaux	1,5	33	Néant	5	76,0	Air
N	19 déc.	78 4	84 7	300	300	2		12.0	Chaux	12,0	33	1,0 %	5	66.4	Air
O	23 déc.	94,3	85.1	500	250	1	moins de	4,0	Chaux	14.0	33	Néant	3 1/2	80,3	Oxygène
P	23 déc.	79,6	95,0	500	250	1	»	4 0	Néant	4,0	33	Néant	3 1/2	75.6	Oxygène
Q	23 déc.	86.0	90,0	500	250	1	»	4.0	Chaux	8,0	33	Néant	3 1/2	78,0	Air
R	23 déc.	99.1	93.6	500	250	1	»	4.0	Néant	6.4	33	Néant	3 1/2	92,7	Air
S	23 déc.	92,9	37,8	500	250	1	»	4.0	Chaux	56,0	33	1,0 %	3 1/2	36.9	Air
T	23 déc.	94,0	36,2	500	250	1	»	4,0	Chaux	60,0	33	1,0 %	3 1/2	34.0	Air

Dans les cas A, B, C. D et E, la consommation de cyanure varie dans la même proportion que le poids de la solution par rapport au poids de la charge. Ceci, toutefois, n'est pas confirmé dans les cas K, L, M et N.

Les autres déductions à tirer sont les suivantes :

1) Des trois degrés de concentration de cyanure employé (0,5 %, 1 % et 2 %), c'est la solution à 1 % qui a donné les meilleurs résultats ; il est probable que ces résultats seraient confirmés par la pratique.

2) L'emploi de l'oxygène au lieu d'air avec la solution au cours de l'agitation ne paraît guère présenter d'avantages, surtout si l'on s'arrange pour que l'air arrive librement jusqu'à la charge pendant le traitement.

3) Selon toutes probabilités, la limite de l'extraction possible dans les conditions indiquées est atteinte en moins de trois heures et demie.

4) Une légère variation dans la force de l'agitation ne produit pas de différence sensible au point de vue de l'extraction.

Les charges traitées ont atteint un degré de finesse correspondant à 97 % passant sur un tamis à 90 mailles.

Nous donnons, à titre d'exemple, les résultats obtenus ultérieurement dans les laboratoires.

Solutions chaudes. Solutions froides. — 1. Chaudes, 7,82 onces extraites (par la solution d'essai). Résidus 4 quintaux. Extraction en 3 heures, 97,5 %

2) Froides, 7,10 onces extraites (par la solution d'essai). Résidu, 4 quintaux. Extraction en 3 heures, 97,2 %.

Ces résultats sont tellement semblables qu'il est impossible de déterminer quel genre de solution donnerait l'extraction la plus élevée, si l'on accordait 3 heures dans la pratique.

Des résultats antérieurs ont démontré que dans le

cas d'une solution chaude, la dissolution de l'or est beaucoup plus rapide et il est probable que, dans l'expérience citée plus haut, plus de 90 % s'étaient dissous dans la solution chaude pendant la première demi-heure.

3) La seconde expérience a donné des résultats très identiques, les *essais des résidus* ayant donné les mêmes chiffres que dans la précédente et *ceux de la charge* sont aussi à peu près semblables.

L'excédent de cyanure consommé dans le cas des solutions chauffées (1 de minerai pour 1 de solution) a été approximativement de 3 livres. (*A suivre*).

LES GISEMENTS DE SOUDE

Par M. V. Seymour Bryant.

(*Journal of the Society of Chem. Ind*, 1903, p. 785)

Le plus important gisement de soude naturelle en Egypte, se trouve dans le désert de Libyan, à environ 40 milles au Nord-Ouest du Caire.

Dans une vallée s'étendant de Benisalaama à Gaar, on rencontre sur une distance de 21 milles au Nord-Ouest, une série de lacs salés presque tous fortement alcalins. Le lit de ces lacs est constitué par de la soude naturelle recouverte d'une couche de sel d'épaisseur variable. La soude elle-même est formée de différentes variétés dont la plus riche est en cristaux monocliniques durs auxquels on a donné le nom de « Gem natron ». On trouve aussi un dépôt très mou appelé Kortai, composé d'une masse de petits cristaux aiguillés. Il est généralement recouvert d'une couche de sel de 15 à 20 centimètres d'épaisseur. Là où on rencontre ce dépôt, les autres variétés de soude sont absentes. Au contraire, le gem natron est généralement accompagné d'une troisième variété de soude appelée « trona sultani. » Cette variété se présente en plus grande quantité que les autres et a l'avantage de pouvoir être facilement extraite en été quand les lacs sont secs ; c'est elle qui jusqu'à présent, de préférence à l'eau, du lac, a servi de matière première pour la fabrication du carbonate de soude.

Il y a encore deux autres variétés de trona qui, bien que ne se trouvant pas dans le lit des lacs, présentent néanmoins un intérêt considérable.

Autour des bords du lac, et spécialement vers le côté Sud, on rencontre des champs de Korcheff, formant comme une croûte sur la surface du sable.

Des sondages effectués au travers de ces couches montrent que sous un mètre de sable jaune se trouve une couche d'environ 50 centimètres de sable renfermant des cristaux de soude. Au-dessous, on trouve 40 ou 50 centimètres de sable argileux humide, et enfin une épaisse couche d'argile verdâtre. L'eau s'introduit par infiltration jusqu'à la couche contenant des cristaux de soude, puis remonte par capillarité à la surface, chargée d'alcali qu'elle abandonne là par évaporation en formant ainsi une croûte jaunâtre qui augmente lentement d'épaisseur d'année en année.

J'ai trouvé récemment de la soude sous une forme très pure à la surface du Korcheff et entre les croûtes. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche contenant plus de 80 % de carbonate de soude. Cette efflorescence quoique se présentant en petites quantités peut être dans l'avenir d'une certaine importance pratique par suite de l'état de pureté dans laquelle elle se présente,

Voici des analyses montrant la composition des trois plus importantes soudes naturelles égyptiennes :

	Gem natron	Sultani	Korcheff
Carbonate de soude . .	42,71	36,85	35,56
Bicarbonate de soude . .	33,79	28,59	17,22
Eau	16,56	15,68	14,80
Chlorure de sodium . .	1,83	8,43	7,49
Sulfate de soude	1,91	5,09	6,63
Insoluble (silice, sulfate et carbonate de chaux, oxyde de fer)	3,19	5,38	18,30

La composition de la soude naturelle a donné lieu à de nombreuses discussions, mais les deux premières analyses correspondent presque exactement à la formule $Na^2CO^3NaHCO^3\ 2H^2O$, ce qui confirme l'opinion de Chatard, que la soude naturelle n'est pas le sesquicarbonate, mais un quatre-tiers-carbonate. Le Korcheff cependant n'a pas suffisamment d'acide carbonique pour correspondre à cette formule. Une évaporation rapide et une constante exposition à la chaleur du soleil peuvent expliquer cette différence.

Les lacs sont au nombre de 11 et présentent une couleur rouge due à la présence d'une grande quantité d'artémies. La surface des eaux est à quelques mètres au-dessous du niveau de la Méditerranée.

Du côté Nord, on trouve sur les bords du lac une espèce de roseau que les indigènes appellent « bourdi ».

L'action néfaste de la poussière de soude sur les plantes a déjà été signalée par Römer et d'autres. Dans la région du Wadi, le vent dominant souffle du Nord, il amène constamment de la poussière de Korcheff sur les rives méridionales des lacs et en conséquence on ne trouve point de végétation de ce côté de la vallée. Voici les noms, les superficies et l'alcalinité des lacs, en commençant par ceux qui se trouvent à l'extrême Nord-Ouest.

Lacs	Superficie en mètres carrés	Profondeur moyenne en avril (centimètres)	Carbonate de soude en avril %	Carbonate de soude en solution (Tonnes)
Gaar	2 500 000	21,0	1,53	8 032
Khadra	300 000	46,0	7,36	10 157
Baida	1 600 000	17,0	2,50	6 800
Zukum	1 200 000	22,0	6,13	16 183
Homra	650 000	57 0	5,00	18 525
Abu Ma' Ma . . .	100 000	10,0	10,39	1 039
Abu Gebara . . .	208 145	46,0	4,62	4 423
Ruzaniah	916 917	29,4	1,91	5 148
Um Risba	2 358 230	15,0	3,50	6 003
Fazda	1 200 000	61,3	3,51	25 819
Muluk	200 000	9,0	1,81	326
				102 455

La surface totale des lacs est donc d'environ 12 000 000 mètres carrés. Ils contiennent environ 100 000 tonnes de soude en solution. Le niveau des lacs varie considérablement ; il est au maximum en avril et au minimum en septembre, lorsque en réalité les lacs sont entièrement ou presque entièrement secs. Il y a généralement de 15 à 25 % de chlorure de sodium en solution, et de plus une certaine quantité de sulfate, carbonate et bicarbonate. La quantité de sulfate en solution est généralement à peu près la même que l'alcalinité totale.

Les lacs n'ont aucun écoulement et sont alimentés par de nombreuses sources qui se trouvent surtout du côté Nord. Cependant, dans le lac Homra, il y a trois sources artésiennes dans le lit même du lac. Le niveau des lacs ne varie guère d'une année à l'autre, car l'évaporation contrebalance juste l'alimentation ; on peut dire qu'il n'est pas affecté le moins du monde par la pluie qui, dans cette région, ne tombe guère qu'un ou deux jours par an.

Toutes les sources contiennent une petite quantité de chlorure, sulfate et carbonate de soude. Dans 20 sources que j'ai analysées, le pourcentage d'alcali varie de 0,02 à 0,08 % avec un pourcentage moyen de 0,0377. L'évaporation sur la surface totale des lacs étant de 40 000 000 de mètres cubes par an, il y aurait donc un dépôt annuel d'environ 15 000 tonnes de carbonate de soude.

L'eau des sources passe sur des couches de sel, de calcaire et de rochers alcalins. Ces derniers sont décomposés par l'action combinée de l'air, de l'acide carbonique, de l'eau, de la chaleur et de la pression, les alcalis étant transformés en carbonates solubles. Des pyrites oxydées contribuent à la formation de sulfate de soude par leur action sur le sel naturel, et ce sulfate réagit aussi sur le carbonate de calcium.

C'est ainsi que les sources contiennent ces trois sels de sodium, mais en plus de la soude formée dans la vallée par l'évaporation de ces solutions diluées, il y a probablement un autre facteur en jeu : c'est la décomposition des racines du bourdi dans le sol humide en été qui réagit sur le sel pour former du carbonate de soude. Abich a attribué la formation de soude en Arménie à une cause semblable.

Dans les lacs, il se dépose de la soude pendant les mois d'hiver, et du sel pendant l'été. On peut expliquer ce fait de la façon suivante : Des corps solides peuvent être naturellement déposés de leur solution, soit par une élévation de température provoquant l'évaporation de l'eau d'une solution préalablement saturée, soit par un abaissement de température provoquant la cristallisation d'une solution saturée à une plus haute température. D'autre part, il faut tenir compte des variations dans les solubilités du carbonate, sulfate et chlorure à des températures différentes. La solubilité des deux premiers sels augmente sensiblement avec la température, tandis que pour le chlorure l'augmentation est très légère.

A la fin de l'été, le lit du lac est recouvert d'une couche de sel sous laquelle se trouve une couche de soude, tandis que l'eau est saturée de sel et renferme une grande quantité d'alcali.

Quand, à la fin du mois de novembre, la température s'abaisse, l'eau du lac devient saturée d'alcali, et un nouvel abaissement de température provoque la formation de cristaux de soude sur la couche de sel. C'est à ces variations entre les températures et les concentrations que seraient dûs ces dépôts successifs de sel et de soude. La quantité réelle de soude qui se trouve dans cette région est encore inconnue, car on n'a pas effectué de sondages en quantité suffisante. On est fort intéressé en ce moment par l'exploitation de ces gisements, aussi bien que de ceux qui se trouvent aux Etats-Unis, dans l'Amérique du Sud, l'Afrique orientale, etc., et il est probable que très prochainement la soude naturelle deviendra une matière première d'une grande importance dans l'industrie de la soude.

LE CONVERTISSEUR MANHÉS
AUX ETATS-UNIS

Les tribunaux de Helena-Etat de Montana viennent de déclarer sans valeur le brevet américain, n° 470644 accordée à Manhés pour son convertisseur trop semblable, disent-ils, à l'appareil Bessemer employé pour l'acier. Si la décision eût été favorable aux détenteurs du brevet Manhés, ces derniers auraient pu paraît-il réclamer une dizaine de millions de francs à « The United Verde Copper Co » et à d'autres compagnies qui, pendant de longues années, avaient employé ce convertisseur sans payer de redevance.

LA PRODUCTION DE CHROMITE
AUX ETATS-UNIS

La production pour 1902 est en diminution d'environ 15 % sur 1901. Bien qu'on ait découvert des gisements de chromite dans les Etats de Pensylvanie, Maryland, Caroline du Nord, de Californie, l'exploitation n'a eu lieu que dans ce dernier Etat ; les prix étant très bas par suite de l'importation de minerais et de sels de chrome.

Le tableau suivant montre la production depuis 1893.

Années	Tonnes	Valeur en dollars
1894	3 860	53 231
1895	1 740	16 795
1896	786	6 667
1897	—	—
1898	—	—
1899	—	—
1900	140	1 400
1901	368	5 790
1902	315	4 567

Au Canada, les principaux dépôts de chromite se trouvent dans le voisinage de Black Lake et de Col–

raine dans l'Etat de Québec. Les mines de Whitney et Colraine ont produit, en 1902, 900 tonnes d'une valeur de 13 000 dollars. Ces mines sont exploitées très systématiquement et il n'est pas douteux qu'on y produise davantage l'année prochaine.

L'INDUSTRIE CHIMIQUE
EN ALLEMAGNE

Le rapport a pour but de montrer l'importance de l'industrie chimique, dans l'Empire germanique, les sources des matières premières, la production, la consommation et le commerce avec les autres pays.

L'industrie chimique tient le cinquième rang dans le commerce de l'Allemagne. Elle a produit, en 1898, plus de 8 millions de tonnes de produits chimiques, ayant une valeur de plus d'un milliard de francs. On comptait alors 6589 fabriques qui occupaient 135 350 ouvriers. En 1900, il y avait 7 169 fabriques, et en 1901, 7 352 en opération ; pour ces trois dernières années, le salaire moyen s'est élevé à 948 marks par an, alors qu'il n'était que de 845 marks en 1894. L'Allemagne exporte environ les 2/5 de ses produits chimiques, le reste est consommé sur place.

Le tableau suivant est dressé pour l'année 1898.

	Nombre d'usines	Nombre d'ouvriers	Salaire payé	Salaire annuel moyen par tête
			Dollars	Dollars
Berlin	1 202	18 115	3978639	219 13
Hambourg	921	20,858	2980150	143 32
Francfort	446	15 929	3177190	198 80
Mannheim	627	19 873	4672418	235 12
Leipzig	1 191	21 787	4707436	211 00
Cologne	958	23 191	5760983	248 41
Breslau	657	8 165	1353425	153 60
Nuremberg	587	7 434	1232637	165 80
	6 589	135 350	27862878	1 574 58

En 1901, on estime le nombre des usines à 10 385, occupant 150 000 ouvriers. C'est à Cologne et à Mannheim que les salaires sont les plus élevés et à Hambourg et Breslau qu'ils sont les plus bas. Le tableau suivant montre l'augmentation progressive depuis 1894.

Années	Usines	Ouvriers	Salaire payé	Moyenne par tête
			Dollars	Dollars
1894	5758	110348	23471918	200 63
1895	5947	114581	24615026	212 77
1896	6144	124219	27067187	218 00
1897	6316	129827	28777155	219 43
1898	6589	135350	30853892	225 62
1901	10835	150000	—	—

Consul, Report, août 1903.

RAFFINERIES ÉLECTROLYTIQUES
DE CUIVRE EN EUROPE

Noms des Compagnies	Production quotidienne approximative Tonnes de 2 000 livres cuivre	Nombre de bacs
Angleterre :		
Bolton Sons, à Froghall	18-20	550
Pembrey Works, à Burry Port	18-20	1065
Bolton Sons, à Widnes	10-12	240
Leeds Works	10-12	216
Vivian et Sons	8-10	—
Mc Kechme Bros, à Widnes	9 (?)	234 (?)
Allemagne :		
Norddeutsche Affinerie, Hambourg	10	600
Usine d'Eisleben	5	—
Communion Huettenwerk, à Oker	5	600 (?)
Borchers Bros, à Goslar	1	—
Elmore, à Schladern	1 (?)	—
Usine de Niedermarsberg	1	—
Usine de Altenau, à Harz	1	—
C. Schreiber	0,2	—
Usine de Papenburg	0,2	—
Autriche-Hongrie :		
Usine de Witkowitz	0,25	72
Usine de Brixlegg	0,12	60
France :		
Société de Dives	10-12	216
Société anonyme de St Saast	2 (?)	100 (?)
Grammont, à Pont de Cherny	1	—
Hilarion, Roux et Cie, Marseille	0,28	40
Russie :		
Usine de Kalenkente, Caucase	1,2-1,4	102
Usine de Nijni Novgorod	0,75	70

L'ARSENIC DANS L'AMÉRIQUE DU NORD

Des minerais d'arsenic ont été trouvés dans diverses régions des Etats-Unis, mais seuls les gisements de Everett dans l'état de Washington, ont acquis une importance commerciale. La première année de leur exploitation en 1901, on a extrait 300 tonnes et l'année suivante, 1 353 tonnes.

Les importations d'arsenic métallique, d'acide arsénieux et de sulfure d'arsenic aux Etats-Unis sont indiquées dans le tableau suivant :

Années	Livres	Valeur en dollars
1898	8 686 681	370 347
1899	9 040 871	386 791
1900	5 765 559	265 500
1901	6 989 668	316 525
1902	8 110 898	280 055

Depuis 1899, le Canada est devenu producteur d'arsenic. De 52 tonnes d'arsenic blanc obtenues en 1899, on est passé à 275 tonnes en 1900, puis 630 tonnes en 1901, et 726 tonnes en 1902. Tout l'arsenic obtenu au Canada dans ces deux dernières années a été extrait de minerais d'or arsénicaux provenant de

la mine Delore dans le comté de Hastings dans l'Ontario. Le produit marchand renferme 99,6 % de trioxyde d'arsenic et c'est surtout sur le marché de New-York qu'il est écoulé à un prix moyen de 3,16 cents par livre. L'arsenic rouge a valu en moyenne 6,86 cents.

D'après un rapport de Washington, la production mondiale d'oxyde et de sulfure d'arsenic en 1901, aurait été de 7 794 tonnes d'une valeur de 584 793 dollars, en comptant la production de la Turquie comme identique à celle de 1900.

En 1900, la production mondiale avait été de 8 128 tonnes, d'une valeur de 735 491 dollars.

Zeits. angew. Chem., 1903, 708.

BIBLIOGRAPHIE

Brasserie et malterie, par P. Petit, professeur à l'Université de Nancy, directeur de l'Ecole de Brasserie. Volume grand in-8 (25 × 16) de VII-359 pages, avec 89 figures; 1903. Cartonné : 12 francs. Librairie Gauthier Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (VIe).

Voici dans quels termes l'auteur présente son traité aux lecteurs.

La brasserie constitue une industrie importante, car elle fournit soit exclusivement la boisson usuelle comme dans le Nord et une partie de l'Est de la France, soit un appoint non négligeable dans les autres régions. En outre, elle est en relations étroites avec l'agriculture, puisqu'elle utilise l'orge et le houblon comme matières premières, et qu'elle offre à l'alimentation des animaux deux résidus de haute valeur, les germes de malt et les drêches.

Les procédés de fabrication ont suivi la même évolution de progrès que dans la plupart des autres industries ; d'abord rudimentaires et empiriques, ils deviennent de plus en plus rationnels et perfectionnés. Les découvertes de Pasteur ont eu, pour la brasserie, une très grande importance, elles ont inspiré d'autres travaux ; les études d'ordre chimique ou mécanique se sont multipliées, et l'industrie de la bière possède maintenant ses écoles techniques, ses stations de recherches, sa presse spéciale, c'est à dire les instruments d'enseignement et d'étude, dont l'utilité a été démontrée depuis longtemps par l'exemple de l'Allemagne.

L'Ecole de Brasserie de Nancy et son laboratoire ont été les premiers créés en France et, depuis 10 ans que je les dirige, j'ai eu l'occasion d'un assez grand nombre d'observations pratiques, d'essais dont beaucoup n'ont pas été publiés ; d'autre part, les cours techniques que je fais m'ont obligé à me former une opinion documentée sur les transformations variées qui s'effectuent en brasserie et en malterie.

Beaucoup de mes anciens élèves, et des brasseurs avec lesquels je suis en relations, m'ont engagé à condenser, dans un livre, les observations que j'ai faites, ainsi que mon sentiment sur l'interprétation scientifique des phases de la fabrication, et j'ai pensé que cet ouvrage pourrait peut-être présenter quelque intérêt.

J'ai toujours eu en vue l'application pratique et n'ai considéré les recherches et les essais que comme un moyen de rendre la fabrication plus rationnelle, plus sûre et plus éclairée ; aussi, me suis-je contenté pour chaque question d'indiquer la thèse qui me paraît la mieux fondée et la mieux vérifiée par l'expérience industrielle, sans entrer dans la discussion des théories émises.

Dans le même esprit, je me suis efforcé d'éliminer toute terminologie scientifique, car mon désir est que ce livre fournisse aux industriels des renseignements utiles, et qu'il leur prouve les services mutuels que se rendent la science et la pratique.

Plan du volume — Le chapitre I comprend les diverses notions générales qui seront utilisées ultérieurement, et qui portent soit sur les composants chimiques, soit sur les agents de transformation, soit enfin sur les ferments ; on y a joint quelques définitions d'usage constant.

Le chapitre II renferme l'étude de l'eau, au point de vue de ses multiples utilisations, en brasserie et malterie, pour les machines comme pour la fabrication On y a traité avec quelque détail l'épuration et la correction des eaux.

Dans le chapitre III nous passons en revue les matières premières les plus importantes, orge, maïs, sucres, en mentionnant les bases de l'appréciation de ces substances au point de vue pratique et leur influence sur la qualité ou la conservation de la bière.

Le chapitre IV, suite de l'étude des matières premières, traite du houblon et des accessoires tels que colorants, clarifiants, poix, vernis, antiseptiques pour le nettoyage.

Le chapitre V, « Maltage de l'orge », est consacré à l'étude des diverses opérations de la malterie, trempe, germination, touraillage, et comprend des tableaux ou des courbes provenant de la pratique industrielle. Ce chapitre, très étendu, se termine par l'appréciation du malt et le contrôle de fabrication.

Dans le chapitre VI, « Brassage », on examine successivement le matériel, les méthodes de brassage et de filtration, le rendement avec les meilleures conditions d'épurement à réaliser, puis les transformations effectuées, et enfin on en déduit les conséquences pratiques.

Les chapitres VII et VIII sont consacrés respectivement à « cuisson et houblonnage » et à « Oxygénation et refroidissement du moût » ; ils comprennent, à côté du matériel, l'étude des transformations produites et la condition pratique de cette étude.

Dans le chapitre IX, « Fermentation », on a deux grandes divisions, la fermentation basse et la fermentation haute, traitées tout à fait séparément, et l'on n'a pas négligé de tirer les conséquences pratiques de la discussion des divers systèmes.

Le chapitre X comprend la clarification par col-

lage et par filtration, les traitements divers, tels que le soutirage et la pasteurisation.

Dans le chapitre XI, on a étudié les altérations de la bière, pour leurs causes, et les moyens de les supprimer, et le contrôle de fabrication; comme plan, c'est la suite naturelle de cette étude.

Enfin le chapitre XII est consacré à une statistique et à la valeur hygiénique de la bière.

Le volume se termine comme annexe par une Note sur l'Ecole de Brasserie de Nancy.

P. PETIT.

Essais des combustibles, par SIDERSKY (D.), ingénieur chimiste. — Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché, 2 fr. 50, cartonné, 3 fr.

Ce livre très substantiel contient toutes les indications utiles aux ingénieurs et aux chimistes pour l'étude des combustibles. Il est divisé en deux parties; la première contient, outre la classification des combustibles, les qualités à exiger d'un charbon industriel, etc., les méthodes les plus pratiques et les plus exactes pour l'analyse chimique des combustibles, l'analyse des cendres, etc.; la seconde partie consacrée entièrement à la calorimétrie, renferme la description de la bombe de l'obus calorimétrique de Mahler, d'un nouveau calorimètre américain très original, etc. Dans une *Annexe* l'auteur expose, dans une série de tableaux, la composition moyenne des principaux combustibles, ainsi que quelques notes intéressantes sur l'utilisation des combustibles, etc.

Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole, par Aimé Witz, 4[e] édition, refondue et entièrement remaniée, t. II, 1 volume grand in-8 de 629 pages avec 437 figures, 1904,

Paris. E. Bernard, imprimeur-éditeur, 29, quai des Grands-Augustins. Prix des 2 volumes, 30 francs.

Ce second volume comprend une monographie très complète des principaux moteurs à gaz.

Monographie des moteurs à explosion sans compression du premier type, à explosion avec compression du deuxième type, à compression et à combustion, moteurs atmosphériques et à rotation.

Puis une monographie des moteurs à pétrole, moteurs à double effet, moteurs Compound.

Le chapitre XIII est consacré à une étude comparative des éléments de construction des moteurs.

Le chapitre XIV traite de l'installation et de la conduite des moteurs.

Enfin le chapitre XV et dernier est consacré aux applications de moteurs, dans la petite et la grande industrie, aux stations d'électricité, aux industries diverses, pompes, machines à scier le bois, locomobiles, appareils de traction, propulsions des bateaux.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

La recherche du sang en médecine légale ; par le Prof. Uhlenhuth. — O. et R. Adler : Sur la manière dont se comportent vis-à-vis du sang certains composés organiques. — H. Sachs : Transfusion du sang étranger.

Chimie biologique :

Modifications chimiques dans l'organisme des animaux issus de parents en inanition ; par Ougrioumov. — E. Sundwik : Sur la formation de l'acide uxoranique et l'allantoïne au dépens de l'acide urique.

Physiologie :

Kouliabko : Réviviscence du cœur.— Bielogolovor : Action de la respiration nasale entravée sur la morphologie du sang et les poumons d'oxydation.

Pathologie externe :

Kiparsky : Grossesse extra-utérine. — Kamnes : Luxation phalangienne du gros orteil. — Galebsky : Opérations sous le contrôle immédiat des rayons de Rœntgen. — Diterics : Brûlures étendues.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

Bibliographie.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 98
Traitement dés concentrés sur le Rand ; par H. S. Denny (*suite et fin*) 99
  Proportion de la solution par rapport au minerai. 99
  Limons 100
  Limons et sables 100
Société industrielle du Nord de la France 101
  Concours de 1904 101
  Arts chimiques et agronomiques 101
Charbons employés en sucrerie ; par E. Saillard 103
Les mines au Pérou 104
Gisements de charbon au Turkestan . . 104
Nouvelles mines de fer en Dalmatie . . . 104
Bibliographie 104
Les nouveautés chimiques pour 1904 ; par C. Poulenc, docteur ès sciences 104
Traité de métallurgie générale ; par C. Schnabel, ancien professeur de métallurgie et chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal 105
Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (La chimie et la technologie des asphaltes naturels et artificiels) 105
L'ènergie chimique primaire de la matière vivante ; par M. le Dr Lœw, professeur de chimie à l'Université impériale de Tokio, docteur en philosophie 106
L'industrie de la soude. Chlorure de sodium. Carbonate et bicarbonate de sodium. Soude caustique. Sodium. Peroxyde de sodium ; par Guillet L., docteur ès sciences, etc 106
Eléments de chimie inorganique ; par le Prof. Dr W. Ostwald, traduit de l'allemand par L. Lazard 106
Méthodes modernes de paiement des salaires 107
Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés ; par Joseph Dépierre 108
Annonces 107-112

TRAITEMENT

DES CONCENTRÉS SUR LE RAND

Par **H. S. Denny**

(*The Engineering and Mining Journal*, 1903.)

(*Suite et fin*) (1)

Proportion de la solution par rapport au minerai. — Une série d'expériences de laboratoire ont été faites dans le but de déterminer quelles étaient, au point de vue pratique, les meilleures proportions de solution à employer par rapport au minerai et le degré de concentration le plus convenable pour la solution de cyanure. Dans chaque cas, la durée du traitement a été de 4 heures et la matière traitée, des limons.

Chaque expérience a été faite en double.

Les résultats ont été les suivants :

Première série

Numéro de l'essai	Degré de concentration de la solution %	Solution par tonne de minerai (Onces)	Résidus (Onces)	Extraction %	Consommation de KCy (Livres)
1. . . .	0,2	7,45	0,42	94,7	2,4
1a . . .	0,2	7,59	0,45	94,4	2,4
2. . . .	0,4	7,47	0,27	96,5	4,5
2a . . .	0,4	7,73	0,26	96,7	4.5
3. . . .	0,6	7,71	0,24	97,0	4,7
3a . . .	0,6	7,85	0,21	97,4	4,7
4. . . .	0,8	7,76	0,18	97,7	5,4
4a . . .	0,8	7,45	0,17	97,8	5,4
5. . . .	1,0	7,83	0,19	97,9	6,2
5a . . .	perdu				

Seconde série

Numéro de l'essai	Degré de concentration de la solution %	Solution par tonne de minerai (Onces)	Résidus (Onces)	Extraction %	Consommation de KCy (Livres)
1. . . .	0,21	4.98	1,35	78,7	1,63
1a . . .	0,21	5,20	1,35	79,4	1,65
2. . . .	0,4	5,10	1,20	80,9	1,80
2a . . .	0,4	4,75	1,38	77,5	1,80
3. . . .	0,6	5,18	0,65	88,8	2,2
3a . . .	0,6	5,70	0,70	89,1	2,2
4. . . .	0,8	6,43	0,40	93,9	1,85
4a . . .	0,8	6,43	0,36	94,7	1,85
5. . . .	1,15	6,15	0,50	92,5	3,5
5a . . .	1,15	6,36	0,35	94,8	3,5

On remarquera que la consommation de cyanure est plus forte dans la première série où l'on a employé les même proportions, mais l'extraction est également plus élevée et, en pratique, il serait nécessaire de déterminer soigneusement le facteur de limite.

Dans la première série, on a pris des quantités égales de solution et de sables et dans la seconde série moitié de la quantité de la solution par rapport à celle de minerai. Dans les deux cas, la durée du traitement a été de 4 heures.

On s'est occupé ensuite des concentrés grossiers qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Restant sur un crible à 30 mailles . . .	2,3 %
Passant sur un crible à 30 mailles, mais restant sur un crible à 60 mailles . .	31,0 »
Passant sur un crible à 60 mailles, mais restant sur un crible à 90 mailles . .	10,7 »
Passant sur un crible à 90 mailles . . .	56,0 »

Le minerai a été passé tout d'abord sur un crible ayant 600 trous par pouce carré.

(1) Voir *Mercure Scientifique*, juin 1904, p. 83.

Je dois mentionner ici que les chiffres de l'extraction sont basés sur :

1° Le titre d'essai primitif de la charge ;

2° Le titre d'essai de la solution ;

3° Le titre d'essai des résidus.

Un petit matériel d'expérience a été installé sur la mine.

Ce matériel se compose d'une petite machine à broyeur centrifuge qui se décharge sur un crible à 100 mailles, au-dessus d'une plaque de cuivre amalgamé et, de là, dans une cuve où les résidus vont se déposer. Pour la dissolution de l'or, on a disposé un baril rotatif en bois de 4 pieds de diamètre sur 1 pied de long, qui fait 22 révolutions par minute; il est muni de quatre lamelles sur la périphérie intérieure. Des poulies fixes et des poulies folles y sont attachées. Les charges sont introduites dans le baril par une ouverture de 4 pouces ménagée sur la circonférence extérieure.

Deux autres ouvertures sont ménagées en face l'une de l'autre et servent à décharger; pour cela, on enlève les tampons qui ferment les deux ouvertures et on actionne le baril. Ces deux ouvertures ont respectivement 2 pouces et 1/2, de diamètre.

La première décharge dans un réceptacle destiné aux résidus et l'autre, dans un dispositif qui reçoit l'échantillon des résidus.

On a aussi adapté un robinet de 1/4 de pouce pour permettre de prélever des échantillons pendant tout le cours de l'opération ; on met alors la courroie sur la poulie folle et, après avoir laissé reposer la charge pendant quelques secondes, on prélève l'échantillon et l'on filtre.

Il faut une minute environ pour prendre un échantillon.

Il a fallu environ 1 minute pour prélever cet échantillon dans le baril.

Le but qu'on a cherché à atteindre en prenant un baril de diamètre aussi grand par rapport à la longueur était d'obtenir des résultats correspondant le plus possible à ceux que donnerait un baril plus long, de même diamètre tel qu'on l'emploierait pour des opérations conduites sur une plus grande échelle.

Dans la construction du baril, toutes les précautions ont été prises pour qu'il y ait un minimum de fer en contact avec la solution.

Le premier essai a donné les résultats suivants :

Titre d'essai, avant le broyage et l'amalgamation. . . .	100,00 quintaux par tonne
Poids de la charge	275,00 livres
Titre d'essai après l'amalgamation.	73,50 quintaux
Extraction par amalgamation	26,5 %
Proportion approximative de solution par rapport au minerai	2 : 7
Concentration de la solution de cyanure	1,00 %
Consommation de cyanure .	4,26 livres par tonne
Durée du traitement. . . .	5 heures
Extraction par le traitement au cyanure sur 73,50 quintaux	93,06 %
Extraction par amalgamation en plus du traitement au cyanure sur 100 quintaux.	94,9 %
Titre des résidus	5,1 quintaux par tonne

Les essais de la solution prélevée pendant le traitement ont donné comme résultat :

1.	Après 1/2 heure de traitement		3,475	onces	par tonne de solution
2.	»	1 heure	»	4,03	»
3.	»	1 h. 1/2	»	4,04	»
4.	»	2 heures	»	4,56	»
5.	»	2 h. 1/2	»	5,12	»
6.	»	3 heures	»	5,13	»
7.	»	3 h. 1/2	»	5,13	»
8.	»	4 heures	»	5,40	»
9.	»	4 h. 1/2	»	5,44	»
10.	»	5 heures	»	5,48	»

Les résidus provenant de cette expérience ont été soumis à un second traitement de 3 heures et demie dans une solution à 0,18 % ; les résidus finaux ont donné un titre d'essai de 4 quintaux par tonne, ce qui représente pour les deux traitements une extraction totale de 96 % et une consommation de cyanure égale à 4,95 livres par tonne traitée.

On pourrait compter dans la pratique sur un chiffre d'amalgamation au moins aussi élevé et peut-être plus élevé.

Une autre expérience a été faite sur les mêmes bases que la première, avec cette différence qu'après les cinq premières heures du traitement, on a ajouté une solution faible sans lavage intermédiaire et agitée pendant près de deux heures.

Cette expérience a donné les résultats suivants :

Titre des concentrés.	89 quintaux par tonne
Extraction par amalgamation .	23,6 %
Titre après amalgamation . .	68 quintaux par tonne
Préparation de solution par rapport aux concentrés	2:3 approximativement
Concentration de la première solution	1 %
Durée de l'agitation de la première solution	5 heures
Consommation de cyanure . .	5 livres par tonne
Essai des résidus.	4,2 quintaux
L'extraction a donné	95,3 %

Résultat des essais de la solution :

1.	Après 1/2 heure de traitement		3,85	onces	par tonne de solution
2.	»	1 heure	»	4,35	»
3.	»	1 h. 1/2	»	4,75	»
4.	»	2 heures	»	4,65	»
5.	»	2 h. 1/2	»	4,58	»
6.	»	3 heures	»	4,50	»
7.	»	3 h. 1/2	»	4,72	»
8.	»	4 heures	»	4,59	»
9.	»	4 h. 1/2	»	4,58	»
10.	»	5 heures	»	4,48	»

Solution diluée (agitée 2 heures de plus) :

11.	Après 5,2 heures de traitement		3,08	onces	part onne de solution
12.	»	5,5 »	»	3,17	»
13.	»	6 heures	»	3,20	»
14.	»	6 h. 1/2	»	3,26	»
15.	»	7 heures	»	3,00	»

Si l'on examine les résultats donnés par expérience, il apparaît qu'avec la première solution, la limite de l'extraction dans les conditions indiquées a été atteinte au bout de 1 heure et demie ainsi qu'avec la seconde solution.

Une observation caractéristique que toutes les autres expériences ont confirmée montre que lorsque la limite d'extraction a été atteinte, si l'on continue à agiter dans un récipient clos sans introduire de nouvel air frais, l'or en dissolution se précipite graduellement. En donnant accès à l'air et en ajoutant de nouveau de la solution, on vient, d'ailleurs, à bout de cette difficulté.

Une autre expérience a été faite surtout dans le but de déterminer s'il était préférable d'employer plusieurs solutions au lieu d'une seule, c'est-à-dire qu'après avoir introduit une nouvelle solution et l'avoir agitée en contact avec la charge pendant une heure, on l'a retirée. Plusieurs expériences ont démontré qu'une heure de traitement, si l'on employait de la substance très finement broyée, suffisait avec une seule solution pour répondre à tous les besoins pratiques.

Diverses autres expériences ont encore été faites, parmi lesquelles on peut mentionner les suivantes :

1° L'addition d'agents d'oxydation.

2° Un traitement acide préliminaire.

3° L'emploi de solutions ayant des degrés de concentration différents, depuis les solutions très faibles jusqu'à des solutions relativement fortes.

La conclusion qui ressort de l'ensemble de ces expériences est qu'il est utile de broyer finement jusqu'à ce que les concentrés nouvellement obtenus puissent passer à travers un crible à 100 mailles, que ces concentrés soient préparés avec une solution de cyanure à 0,5 ou 1 % en présence d'air frais et employée dans la proportion d'environ 2 à 5 par rapport au poids de minerai.

De nouveaux essais peuvent cependant démontrer qu'une plus grande quantité de solution par rapport au minerai est préférable.

Pour en revenir au traitement des concentrés plus grossiers, diverses expériences ont été faites avec les limons; nous allons en exposer deux :

Limons. — Le premier essai des limons a présenté de sérieuses difficultés par suite du fonctionnement défectueux du dispositif.

Le titre de la charge était 104 quintaux par tonne, on a agité pendant 2 heures et laissé au repos pendant 12 heures. La solution était à 1 % et la consommation de cyanure s'est élevée à 6,3 livres par tonne ; la quantité de solution par rapport aux concentrés a été 2 : 3.

L'extraction a donné 94,7 %.

Un essai ultérieur de substance semblable a donné les résultats suivants :

Titre de la charge	102 quintaux
Durée du traitement	1 heure
Titre d'essai des résidus . . .	5,6 quintaux
Extraction.	94,5 %

Limons et sables. — On a fait un essai avec des limons et des sables, mais ce produit mixte n'a pas donné à l'extraction des résultats aussi satisfaisants qu'on l'attendait : Les limons et les sables ont été mélangés à quantités égales et traités pendant 1 heure et demie.

Titre d'essai de la charge . .	48 quintaux
Titre d'essai des résidus . . .	5,1 quintaux
Extraction.	89,4 %

Ces essais ont été faits avec la solution seule, en l'absence de tout minerai, pour déterminer la consommation de cyanure due directement à l'agitation de la solution en présence de l'air, d'après la méthode et les quantités employées.

Dans le premier cas, on s'est servi d'une solution

à 0,27 % qui s'est trouvée réduite à 0,26 % au bout d'une demi-heure, à 0,25 % au bout d'une heure et à 0,25 % au bout d'une heure et demie ; la consommation s'est alors arrêtée.

Ces résultats représentent une consommation de 0,4 livres par tonne de solution.

Le second essai a été fait avec une solution à 0,95 % et a donné exactement une consommation de 1,0 livre de cyanure par tonne de solution en une demi-heure ; pendant le reste du traitement, soit 3 heures et demie, il n'y a pas eu de nouvelle consommation de cyanure.

Par suite des résultats satisfaisants donnés par nos essais dans le traitement des concentrés, il a été décidé qu'on monterait immédiatement une usine aux mines de New-Goch.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DU NORD DE LA FRANCE

Concours de 1904.

Dans sa séance publique de janvier 1905, la Société industrielle du Nord de la France décernera des récompenses aux auteurs qui auront répondu d'une manière satisfaisante au programme des diverses questions énoncées ci-après.

Ces récompenses consisteront en médailles d'or, de vermeil, d'argent ou de bronze.

Les mémoires présentés devront être remis au secrétariat de la Société, *avant le* 15 *octobre* 1904.

Le programme détaillé est envoyé franco sur demande adressée à M. le Secrétaire de la Société industrielle, 116, rue de l'Hôpital-Militaire, à Lille.

Arts chimiques et agronomiques.

Produits chimiques

1. Perfectionnements à la fabrication de l'acide sulfurique hydraté et de l'anhydride sulfurique.

2. Fabrication de l'ammoniaque et de l'acide azotique en partant de l'azote atmosphérique.

3. Fabrication industrielle de l'hydrogène et de l'oxygène ; eau oxygénée ; bioxyde de baryum.

4. Perfectionnements à la fabrication industrielle de la céruse.

5. Étude des phénomènes microbiens qui se produisent pendant la fabrication de la céruse par le procédé hollandais.

6. Perfectionnements, dans la fabrication des chlorates, permanganates et des persulfates.

7. Emploi des carbures métalliques en métallurgie ou pour l'éclairage.

8. Étude de la fabrication des carbures métalliques.

9. Emploi du four électrique à la fabrication des produits intéressant la région.

10. Nouvelles applications de l'acétylène à la fabrication des produits chimiques.

11. Production par un procédé synthétique nouveau d'un produit industriel important.

12. Dosage direct de l'oxygène combiné.

13. Production industrielle du fluor et son application à la production de l'ozone.

Électrochimie

14. Développement des procédés électrochimiques dans la région. Avenir et conséquences économiques de l'emploi des nouveaux procédés.

15. Nouveaux électrolyseurs ; indiquer les rendements et prix de revient ; comparaison avec les procédés et appareils connus.

16. Application nouvelle de l'électricité à la fabrication d'un produit de la grande industrie chimique.

17. Application des méthodes électrolytiques à la production des produits organiques.

18. Production de la soude et du chlore par voie électrolytique.

19. Fabrication industrielle de la céruse par voie électrolytique.

20. Étude économique de l'emploi des procédés électrolytiques et électrométallurgiques dans la région du Nord par comparaison des régions possédant des chûtes d'eau puissantes.

Métallurgie

21. Procédés d'analyse nouveaux simplifiant les méthodes existantes ou donnant une plus grande précision.

22. Étude chimique des divers aciers actuellement employés dans le commerce.

Verrerie. — Ciments

23. Accidents de la fabrication et défauts du verre dans les fours à bassin ; moyens d'y porter remède.

24. En tenant compte des ressources locales (Nord, Pas-de-Calais, Aisne, Somme, Oise) en combustibles et en matières premières, quelle est la composition vitrifiable préférable pour les industries spéciales :

1° Fabrication de la bouteille ;

2° Fabrication du verre à vitre ;

3° Fabrication de la gobeletterie.

N. B. — On peut ne traiter qu'une seule des trois questions.

25. Ciments de laitier, leur fabrication, comparaison avec les ciments de Portland et de Vassy, prix de revient.

26. Étude des moyens de déterminer rapidement la qualité des ciments.

27. Étude et prix de revient des matériaux que l'on pourrait proposer pour le pavage économique, résistant au moins aussi bien que les matériaux actuellement en usage et donnant un meilleur roulage.

Blanchiment

28. Étude comparative de l'action blanchissante des divers agents décolorants sur les diverses fibres industrielles, prix de revient.

29. Influence de la nature de l'eau sur le blanchiment.

Expliquer le fait qu'un fil se charge des sels cal-

caires lorsqu'il séjourne longtemps dans l'eau calcaire. Donner les moyens d'y remédier tout en lavant suffisamment les fibres ; donner un tableau des diverses eaux de la région du Nord et les classer suivant leur valeur au point de vue blanchiment.

30. Étude des meilleurs procédés pour blanchir les fils et tissus de jute, et les amener à un blanc aussi avancé que sur les tissus de lin. Produire les types et indiquer le prix de revient.

31. Étudier les divers procédés de blanchiment par l'électricité.

32. Blanchiment de la soie, de la laine et du tussah. Étude comparative et prix de revient des divers procédés.

33. Appareils perfectionnés continus pour le blanchiment des fils en écheveaux.

Matières colorantes et teintures

34. Étude d'une ou plusieurs matières calorantes utilisées ou utilisables dans les teintureries du Nord de la France.

35. Étude de la teinture mécanique des matières en vrac, en fils sur écheveaux ou bobines.

36. Tableaux comparatifs avec échantillons des teintures : 1° sur coton ; 2° sur laine ; 3° sur soie, avec leurs solidités respectives à la lumière, au savon, à l'eau chaude. Indiquer les procédés employés pour la teinture et pour ramener toutes les appréciations à un type.

37. Étude particulière des matières colorantes pouvant remplacer l'indigo sur toile et sur coton pour la teinture en bleu. Donner un échantillon et faire la comparaison des prix de revient et de la solidité au savon, à l'eau chaude et à la lumière.

38. Déterminer le rôle que jouent dans les différents modes de teinture les matières qui existent dans l'indigo naturel à côté de l'indigotine.

39. Déterminer quelles sont les matières qu'il faut éliminer avant le dosage de l'indigo pour arriver à une appréciation de la valeur réelle de ce produit. Etude comparative de l'indigo naturel et de l'indigo synthétique.

40. Étude d'une matière colorante noire directe sur coton ou lin, aussi solide que le noir d'aniline et se teignant comme les couleurs directes sur coton.

41. Indiquer les récupérations que l'on peut faire en teinture (fonds de bain, indigos perdus, savons, etc.).

42. Étudier les genres de tissus imprimés que l'on pourrait faire dans le Nord et les produits de ce genre les plus usités aux colonies.

43. Indiquer un procédé de teinture sur fil de lin donnant un rouge aussi solide, aussi beau que le rouge d'Andrinople sur coton. Indiquer le prix de revient et présenter des échantillons neufs et d'autres exposés à la lumière comparativement avec du rouge d'Andrinople. Même comparaison pour la solidité au savon et à l'eau.

44. Procédé pour rendre les matières colorantes plus solides à la lumière, sans en ternir l'éclat.

Apprêts

45. Etude sur les transformations de fibres textiles au point de vue du toucher, du craquant, du brillant, de la solidité et de l'aptitude à fixer les colorants en visant spécialement le mercerisage et la similisation.

46. Machine permettant de donner aux étoffes des effets d'apprêts nouveaux.

47. Traité pratique de la fabrication des apprêts et de leurs emplois industriels. Cet ouvrage devra comprendre : 1° une partie traitant de la fabrication des principaux apprêts du commerce et 2° l'application de ces apprêts aux diverses fibres.

48. Procédés pour donner à la laine l'éclat de la soie.

49. Trouver pour le tulle un apprêt aussi parfait que la colle de poisson et sensiblement meilleur marché.

50. Étude comparative des divers procédés d'imperméabilisation :
1° Du tissu de laine ;
2° Du tissu de coton ;
3° Des toiles ;
4° Du tissu mixte.
Échantillons comparatifs.

Papeterie

51. Matières premières nouvelles employées ou proposées pour la fabrication du papier.

52. Purification des eaux résiduelles de papeteries avec récupération, si possible, de sous-produits.

Houilles et combustibles

53. Étude et essai des combustibles connus, tableaux comparatifs de la puissance calorifique, des proportions de cendre, de matières volatiles, du coke dans les diverses houilles de France et de l'Etranger et nature des cendres dans chaque cas.

54. Perfectionnement des fours à coke et utilisation des gaz et sous-produits.

Sucrerie. — distillerie

55. Fabrication économique de l'acide sulfureux pur et son emploi en sucrerie.

56. Nouveaux procédés de décoloration et de purification des jus sucrés.

57. Emploi de l'électrolyse pour la purification des jus sucrés.

58. Étude de procédés nouveaux améliorant le rendement.

59. Étude sur les nouveaux ferments de distillerie.

60. Utilisation des sous-produits.

61. Étudier la fermentation des jus de betteraves, des mélasses et autres substances fermentescibles, dans le but d'éviter la formation des alcools autres que l'alcool éthylique.

62. Influence de la densité des moûts sur la marche et le rendement de la fermentation.

63. Étude des procédés pratiques pour le dosage des différents alcools et des huiles essentielles contenus dans les alcools du commerce.

64. Perfectionnement dans le traitement des vinasses.

65. Recherche des dénaturants nouveaux susceptibles d'être acceptés par la Régie.

66. Recherche de nouvelles applications industrielles de l'alcool.

Brasserie

67. Procédés de fabrication de bière de conserve, sans l'emploi d'agents nuisibles ou difficilement digestifs.

68. Étude des différentes opérations concernant la brasserie, notamment le choix et la conservation des levures, l'emploi de la filtration, la composition et la qualité des eaux.

69. Rechercher les moyens de donner à la levure de brasserie la couleur blanche et la saveur sucrée qui caractérisent la levure de distillerie.

70. Analyse des bières.

71. Utilisation de la levure de bière.

Huiles et corps gras

72. Méthodes d'essai des huiles et des matières grasses en général.

73. Étude des procédés employés pour l'essai rapide des huiles de graissage. Tenir compte dans cette étude des procédés d'essais par voie chimique et par voie mécanique et faire ressortir les différences qu'il doit y avoir entre les essais à faire et les résultats à obtenir selon que l'huile doit servir à des organes de machine tournant plus ou moins vite.

74. Régénération des huiles souillées.

75. Graisse de suint. Recherche de nouvelles applications.

76. Essai rapide des savons.

77. Recherche de moyens pratiques et usuels pour constater et doser la margarine dans les beurres.

78. Fabrication de vernis ou enduits mettant les locaux industriels à l'abri des végétations et moisissures.

Industrie alimentaire

79. Procédés de conservation sans antiseptiques.

80. Recherche rapide et détermination des substances antiseptiques employées pour la conservation des produits alimentaires.

Tannerie

81. Étude des procédés nouveaux employés en tannerie, indiquer les avantages et les inconvénients de chaque procédé et le prix de revient.

82. Tannage au chrome, aux sels d'alumine ou de fer. Étude des procédés proposés et comparaison des résultats obtenus par ces divers procédés avec ceux obtenus par les procédés au tannin.

83. Tannage électrolytique.

84. Traité de tannerie. — Cet ouvrage devrait contenir une partie s'occupant de la préparation des peaux et une autre consacrée à la tannerie proprement dite.

85. Teinture des peaux. — Étude comparative des divers procédés et résultats obtenus.

86. Perfectionnement dans le dosage du tanin dans les matières tannantes.

Agronomie

87. Épuration et utilisation des eaux vannes industrielles ou ménagères.

88. Étude de l'assainissement des eaux de la Deûle, de l'Espierre, etc.

89. Étude des divers engrais naturels ou artificiels au point de vue de leurs valeurs respectives et de leur influence sur la végétation des diverses plantes.

90. Étudier, pour un ou plusieurs produits agricoles, les méthodes de culture et de fertilisation rationnelle employées à l'étranger, comparativement à celles usitées en France. Comprendre dans ce travail l'étude des variétés servant à l'ensemencement, les procédés de sélection, etc. Envisager les rendements comparatifs et les débouchés des récoltes obtenues.

91. Essais d'acclimatation d'une nouvelle plante industrielle dans le Nord.

92. Étude sur les divers gisements de phosphates.

93. Étude de perfectionnements, dans les moyens à employer pour enrichir les phosphates du commerce.

CHARBONS EMPLOYÉS EN SUCRERIE

Par **E. Saillard.**

Conférence à l'Assemblée générale des fabricants de sucre de France (29 janvier 1904.)

Voici le résumé de l'auteur :

Les 350 échantillons de charbon que nous avons analysés permettent les conclusions suivantes qui peuvent guider dans l'achat des combustibles :

1° La teneur en eau des charbons est presque toujours comprise entre 0,5 et 3 %; pour les grains lavés, elle s'est élevée assez fréquemment à 5 et 6 % et même davantage;

2° Le pouvoir calorifique des matières volatiles va en diminuant à mesure que la teneur en matières volatiles de la partie combustible du charbon (matières volatiles et carbone fixe) va en augmentant. C'est ainsi qu'il passe de 14000 calories (pour une teneur en matières volatiles de 7,5 %) à 10400 (pour une teneur en matières volatiles de 30 %;)

3° La partie combustible (matières volatiles et carbone fixe) des charbons analysés accuse à l'obus son pouvoir calorifique maximum, qui est d'environ 8 900 calories quand elle contient environ 22 % de matières volatiles.

Si l'on ne considère que le pouvoir calorifique réel — l'eau de combustion étant supposée à l'état de vapeur — on peut dire qu'il atteint son maximum qui est d'environ (8 900 — 260) soit 8 640 calories, quand la teneur en matières volatiles se tient entre 16 et 22 % de la partie combustible.

Il ne faut pas chercher à dépasser le chiffre de 22 %, attendu que les charbons trop riches en matières volatiles sont plus difficiles à bien utiliser avec les générateurs employés en sucrerie;

4° Pour les charbons d'une même mine, le pouvoir calorifique diminue en même temps que la teneur en cendres augmente. Les quelques exceptions qui apparaissent n'altèrent pas la loi d'ensemble ;

5° Quand la teneur en cendres augmente ou diminue de 1 %, le pouvoir calorifique (obus) diminue ou augmente de 87 à 89 calories.

Quand la teneur en matières volatiles augmente ou diminue de 1 %, la teneur en cendres restant la même, le pouvoir calorifique augmente ou diminue, au maximum de $140 - 81{,}4 = 58{,}6$ calories par kilogramme.

En d'autres termes, le pouvoir calorifique diminue, quand la teneur en cendres et celle en matières volatiles augmentent parallèlement de la même quantité.

Des charbons de compositions diverses peuvent donc posséder le même pouvoir calorifique ;

6° Le coefficient de vaporisation (kilogrammes de vapeur produite par kilogramme de charbon) que peut atteindre, au maximum, la partie combustible du charbon, supposée sèche, est de 13,5 kil.

Dans la pratique industrielle, ce coefficient devient 8,8 kil. ;

7° Un charbon est de bonne qualité quand, dans la pratique industrielle, il peut assurer un coefficient de vaporisation au moins égal à 8 ; c'est-à-dire quand il accuse à l'obus un pouvoir calorifique variant de 8 050 à 8 200 calories.

Il répond alors aux compositions suivantes :

Teneur en cendres du charbon supposé sec		Teneur en matières volatiles de la partie combustible (*Matières volatiles et carbone fixe*)	
Soit. . . .	8 %	Et. . .	16 à 22 %
Soit. . . .	7 »	Et. . .	10 à 16 »
Soit. . . .	6 »	Et. . .	7 à 12 »

A égalité de pouvoir calorifique et toutes choses étant égales d'ailleurs, il faut, en pratique industrielle, donner la préférence aux charbons dont la matière combustible renferme le moins de matières volatiles.

Moins il y a de cendres, pour une composition déterminée de la matière combustible, plus le pouvoir calorifique est élevé ;

8° Il faut porter aussi son attention sur la fusibilité des cendres.

LES MINES AU PÉROU

(*Stahl und Eisen*, XXVIII, 583.)

L'argent se trouve au Pérou assez répandu à l'état d'argent vierge. Les localités comme Cerro di Pasco, Yauli, Caylloma, Hualgayoe, etc., sont connues depuis longtemps par leurs gisements. La production du cuivre est présentement très importante, particulièrement à Cerro di Pasco et à Yauli. A Cerro di Pasco, par exemple, un syndicat d'américains du Nord produit annuellement 30 000 tonnes de cuivre. Il est bon de citer aussi les exploitations Carabaya, où se trouve la mine célèbre de « Santo Domingo », qui est exploitée pareillement par un syndicat américain. On trouve aussi au Pérou de grands gisements de sel, de houille, de tourbe, de pétrole, des eaux minérales, du borax entre autres.

Remarquons, en passant, que d'après le code du 6 juillet 1900, chacun sans distinction de nationalité peut être acquéreur d'une concession minière.

GISEMENTS DE CHARBON
AU TURKESTAN

(*Stahl und Eisen*, XXVIII, 536.)

Ces gisements contiennent un charbon ligniteux très gazeux, dont les meilleures sortes essayées au calorimètre donnent de 5 000 à 5 500 calories, avec un teneur en cendres de 8 % en moyenne. Les dépôts les plus importants se trouvent dirigés de l'est à l'ouest, ils sont assez nombreux au voisinage des villes de : Andidjan où se trouve des conglomérats aurifères, d'Ucht-Kurgan qui possède un banc de 10 mètres d'épaisseur, dont 4 mètres de charbon pur, et qui pourrait fournir par an 500 000 tonnes, Kokand, Khodjent, Samarkand, Gurkent et Turkestan. Entre ces deux dernières localités, à 70 verstes de la ligne allant sur Orenbourg, doit se trouver un bon charbon à longue flamme, dont l'épaisseur de couche est de 1,50 m. à 2 mètres. Les dépôts de pétrole doivent aussi être nombreux dans le Turkhestan et la Boukharie.

NOUVELLES MINES DE FER
EN DALMATIE

(*Board of Trade*, 1904, 128.)

Dans une dépêche adressée au Foreign Office le consul de Trieste rapporte que l'exploitation de la nouvelle mine de Dugopolje, en Dalmatie, a commencé le 25 mars dernier. On expédie actuellement 20 tonnes par jour à Spalats par le chemin de fer. Le premier envoi par mer de 200 tonnes a été fait tout récemment pour les hauts fourneaux de Servola (Trieste). Le travail entrepris montre que la mine a une extension considérable.

BIBLIOGRAPHIE

Les nouveautés chimiques pour 1904, par C. Poulenc, docteur ès-sciences, 1 vol. in-8 de 352 pages, avec 185 figures : 4 fr. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

M. Poulenc conserve dans son ouvrage le même plan général que les années précédentes.

Dans le premier chapitre sont rangés les appareils de physique qui s'appliquent particulièrement à la chimie, comme, par exemple, ceux qui sont destinés à la détermination des densités, des hautes tempéra-

tures, etc. Il a ouvert, cette année, dans ce chapitre, une subdivision pour les appareils à liquéfier les gaz, entièrement remplie par les ingénieux dispositifs dus à M. Olszewski, et destinés à la liquéfaction de l'air et de l'hydrogène, qui rendent les opérations de ce genre de plus en plus pratiques, tout en donnant des rendements que nous n'avions pas coutume de voir jusqu'à ce jour.

Dans le second chapitre se trouvent réunis tous les appareils de manipulation chimique proprement dite et dont la disposition est de nature à faciliter les opérations longues et fastidieuses.

Le troisième chapitre comprend les appareils d'électricité en général.

Le quatrième chapitre comprend les appareils s'appliquant à l'analyse.

Dans le cinquième et dernier chapitre sont classés les appareils intéressant la bactériologie.

Traité de métallurgie générale, par C. Schnabel, ancien professeur de métallurgie et de chimie technologique à l'Académie des mines de Clausthal. Un volume in-8 de 755 pages, avec 768 figures. Prix : 30 francs. Paris, librairie Ch. Béranger.

L'auteur de ce traité s'est déjà signalé par d'autres publications fort appréciées des métallurgistes, l'ouvrage que nous signalons à nos lecteurs se recommande tant par la compétence indiscutée de celui qui l'a écrit que la valeur pratique qu'il a cherché et réussi à donner à son œuvre.

La métallurgie a réalisé des progrès suffisants pour que l'exposé des principes généraux sur lesquels repose l'extraction des métaux puisse former un ensemble de connaissances considérables et intéressant à réunir en un volume.

La première étude par laquelle doit débuter un traité de métallurgie est certainement celle des corps desquels les métaux sont extraits. Le premier chapitre est consacré à la description des minerais. Les procédés usités pour la séparation des métaux viennent ensuite, procédés par voie sèche, par voie humide et par voie électrométallurgique. Ces méthodes de travail sont exposées d'abord succinctement afin d'en faire comprendre le mécanisme, puis développées ensuite afin que le lecteur puisse saisir toutes les phases de leur développement. Les processus suivis dans l'élaboration des métaux amènent l'emploi d'autres corps que les minerais dans la réaction, aussi un chapitre spécial nous fait-il connaître les différentes matières pouvant produire ou favoriser la séparation des métaux. En suivant l'ordre logique du travail métallurgique, l'auteur nous apprend maintenant comment se produit la chaleur nécessaire pour l'extraction des métaux. Ce chapitre est tout particulièrement développé ; il commence par décrire la production de la chaleur par des processus chimiques, se continue par l'étude des combustibles divers (bois, tourbe, houille, coke, gaz divers, aluminium), et le chauffage par l'électricité. L'introduction de l'électricité dans la métallurgie ayant une importance spéciale, l'auteur a traité dans une partie distincte le courant électrique, la production du courant, l'électrolyse et les opérations métallurgiques. Une fois les combustibles et les moyens de chauffage connus, nous arrivons à l'utilisation pratique de la chaleur, c'est-à-dire à la description des dispositifs employés pour l'extraction des métaux. Cette partie de l'ouvrage comporte des développements considérables, aussi près de la moitié du livre lui est-elle consacrée. Les 400 pages dans lesquelles sont décrits les fours et leurs accessoires sont particulièrement riches tant par la diversité des appareils présentés que par les renseignements donnés sur les manœuvres et les opérations.

L'auteur n'a pas voulu terminer brusquement son traité et, comme chapitre final, il a écrit quelques pages sur les produits de l'industrie métallurgique dans lesquelles il donne une vue rapide, mais très nette, de ce que sont les produits finaux, les produits intermédiaires et les déchets.

Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (La chimie et la technologie des asphaltes naturels et artificiels). Un volume in-8 de 433 pages, avec 191 figures. Prix : 15 marks, librairie Vieweg und Sohn, Braunschweig (Brunswick).

La littérature technologie n'est pas très riche en documents sur les asphaltes, aussi un livre écrit par un spécialiste en cette question, l'auteur est directeur technique de la fabrique d'asphalte de Leipzig-Plawitz, ne peut être que bien accueilli.

On confond souvent les mots bitumes et asphaltes, aussi l'auteur a-t-il cru bon tout d'abord de bien spécifier les différences qui caractérisent ces deux sortes de matières. Ceci posé, le premier chapitre passe d'abord en revue les différentes sortes de corps décrits comme asphaltes en examinant tout d'abord la question au point de vue historique et géographique. Le second chapitre nous fait connaître l'histoire naturelle de l'asphalte, en nous indiquant les différentes variétés et leurs lieux de provenance. La genèse du bitume a donné lieu à de nombreux échanges de vue, dans le chapitre III nous trouverons comment on peut expliquer la formation du bitume et de l'asphalte par voie minérale, aux dépens de débris de végétaux ou au moyen de restes d'animaux. Les propriétés chimiques et physiques de l'asphalte, ses constituants, la production de l'asphalte artificiel et ses caractéristiques forment les deux derniers chapitres de la première partie.

Après ces généralités qu'il était indispensable d'exposer, nous arrivons à l'étude industrielle de l'asphalte : production de la poudre d'asphalte et son emploi, fabrication du goudron d'asphalte et du mastic d'asphalte avec leurs applications, préparation et utilisation de l'asphalte pur.

L'asphalte artificiel fait suite à l'asphalte naturel, et nous trouvons dans la partie du livre qui le con-

cerne la même division méthodique de la question : produits divers à base d'asphalte artificiel, fabrication des couvertures et isolants, emploi de ces produits.

La dernière partie du volume comprend un groupe de chapitres particulièrement intéressants, car ils concernent les méthodes de recherches chimiques s'adressant aux asphaltes : détermination des constituants des asphaltes et séparation de ces matières, détermination chimique élémentaire, distinction des asphaltes naturels et artificiels, fusibilité et ramollissement des asphaltes, méthodes spéciales d'essais relatives aux matières asphaltiques et à leurs composants.

Comme ce court aperçu permet de s'en rendre compte, c'est un livre dont la place est dans toute bibliothèque technologique.

L'énergie chimique primaire de la matière vivante, par M. le Dr Oscar Lœw, professeur de chimie à l'Université impériale de Tokio, docteur en philosophie, avec la collaboration de M.-Emm. Pozzi-Escot, ingénieur-chimiste, chargé du service des Recherches de chimie à l'Institut des Recherches de Malzéville-Nancy, lauréat de l'Association des Chimistes de France. Paris, 1904, 1 vol. in-18, 184 pages... 4 francs. Librairie Jules Rousset, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris.

L'industrie de la soude. Chlorure de sodium. Carbonate et bicarbonate de sodium. Soude caustique. Sodium. Peroxyde de sodium, par Guillet L., docteur ès sciences, ingénieur des arts et manufactures, professeur de technologie chimique et métallurgique au Collège libre des sciences sociales. Petit in-8 (23 fig.). (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché, 2 fr. 50 ; cartonné, 3 fr.

Cet ouvrage est le troisième volume de chimie industrielle publié par M. Léon Guillet, dans la collection des *Aide-Mémoire*.

Dans les deux premiers volumes, il avait décrit l'industrie des acides minéraux et celle des métalloïdes. Dans celui-ci, il aborde les composés métalliques par l'importante industrie de la soude.

L'auteur étudie d'abord l'industrie du chlorure de sodium, puis il décrit avec grands détails les procédés Leblanc et les procédés à l'ammoniaque donnant le carbonate de soude, ainsi que les procédés électrolytiques qui sont à peine sortis de la période d'essais.

M. Guillet donne ensuite les principaux procédés de la préparation de la soude caustique. Deux chapitres sont consacrés aux industries si récentes du sodium et du peroxyde de sodium.

L'auteur a conservé à ce livre le caractère qui a fait le succès de ses études précédentes. Il a tenu à joindre au côté technique le côté économique, tout en laissant la prépondérance au premier, c'est-à-dire qu'il a examiné avec force détails la situation des différentes industries se rattachant à la soude dans les divers pays, les droits de douane, les exportations et les importations, la production, etc. Ce sont là, est-il utile de le faire remarquer, des matériaux extrêmement précieux pour les industriels, et que l'on ne peut guère se procurer.

Bâti sur le même plan que les précédents, traitant des derniers perfectionnements scientifiques, donnant les statistiques les plus modernes, ce nouveau volume est appelé assurément au même succès que les précédents.

Eléments de chimie inorganique, par le prof. Dr W. Ostwald, traduit de l'allemand par L. Lazard, 1re partie : *Métalloïdes*. Volume grand in-8 (25 × 15) de IX-542 pages, avec 106 figures ; 1904, 15 fr. (Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

Voici comment l'auteur s'exprime dans sa préface.

Le but de cet ouvrage est d'introduire dans l'enseignement les vues et les données de la chimie théorique actuelle, et de faire entrer l'étudiant, dès l'abord, en contact avec les conceptions modernes, au lieu de lui apprendre au commencement des conceptions anciennes et insuffisantes pour qu'il s'aperçoive dans la suite qu'il faut les remplacer par d'autres. Dans ce but, il était nécessaire de modifier assez considérablement le plan dont ne s'écartent guère les traités de chimie en usage. Je me suis efforcé de ne le faire que dans la mesure du nécessaire, et j'ai conservé les formes traditionnelles autant qu'il m'était possible.

J'ai conservé d'abord l'ordre historique des matières. Peut-être pourrait-on, dès à présent, essayer d'édifier la chimie sous forme de science rationnelle, en la faisant reposer sur un certain nombre de principes, et en n'introduisant la description des diverses substances qu'à titre d'éclaircissement de ces lois générales. Ce qui m'a empêché de le faire, c'est d'abord le besoin de continuité historique ; c'est ensuite que la variété des substances est trop grande, et la connaissance de leurs propriétés particulières trop importante pour que ce mode d'exposition soit actuellement approprié aux besoins de l'enseignement.

Un manuel dont le plan comporte de telles innovations s'adresse naturellement à deux catégories de lecteurs, celle des maîtres et celle des élèves. Il a par suite un double devoir à remplir, ce qui crée à l'auteur des difficultés toutes particulières. Dans les cas douteux, j'ai toujours fait passer en première ligne l'intérêt de l'étudiant. Aussi en suis-je arrivé à exposer les choses d'une façon plus explicite qu'il n'eût été nécessaire, si j'avais écrit exclusivement pour le maître.

A l'égard de l'élève, je me suis considéré comme obligé à suivre avec rigueur un plan vraiment systématique, de telle manière que pour comprendre chaque chose il n'ait besoin de connaître que ce qui précède, et non ce qui n'a pas encore été exposé. Je me suis fait partout une loi de ne jamais introduire de considérations générales sans avoir sous la main

des exemples sensibles auxquels je pusse les appliquer.

Pour édifier l'enseignement rationnel de la chimie, j'ai trouvé commode de me servir d'un procédé qui consiste à donner, après avoir posé les notions chimiques fondamentales, mais avant de passer à la description méthodique des substances et de leurs transformations, une courte revue d'ensemble des faits chimiques que l'expérience quotidienne rend familiers à tout le monde.

J'ai développé avec un soin tout particulier la notion des *ions*. On ne réfléchit peut-être pas assez qu'il est possible et même nécessaire de l'introduire comme une notion purement *chimique* et non comme une notion électrique.

Je voudrais encore faire remarquer que le présent manuel se propose d'être un manuel de chimie *pure*. Il ne touche aux sciences et aux arts voisins qu'à propos de questions d'ordre purement chimique. Cette remarque s'applique en premier lieu à la technologie chimique, et ensuite à la médecine, l'agronomie, l'économie politique, etc.

Méthodes modernes de paiement des salaires, 60 *pages*. — 15 *illustrations*. La question du choix et de l'adoption d'un bon système de salaires est une des plus importantes dans la direction des usines grandes ou petites, cette étude pratique, accompagnée de modèles de feuilles d'ateliers, de modèles de contrat, écrite dans un langage clair, décrit les méthodes employées dans les usines américaines. Tout lecteur, quel qu'il soit, en tirera profit. Préface de M. Yves Guyot (Port : 0,25 fr.). 2 fr. Bibliothèque du M. S. I., 8 rue Nouvelle, Paris (9e).

Traité des apprêts et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par Joseph Dépierre, *troisième* édition, contenant 112 échantillons, 281 figures sur bois, 20 planches hors texte et 20 échantillons sur papier, Paris, librairie Béranger, 15, rue des Saints-Pères.

Dans cette édition les nouvelles machines sont signalées avec tous les détails nécessaires. On a ajouté les méthodes d'apprêts pour chaîne coton, laine, flanelles, soie, jute, etc., le mercerisage, le similisage, les gaufrages à rayures fines, les applications de l'électricité aux apprêts.

Cette nouvelle édition, où rien n'a été négligé, fait honneur à l'auteur et à l'éditeur.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

DIRECTEUR D'USINE, ingénieur-chimiste possédant les meilleures références, cherche situation analogue et d'avenir.
S'adresser aux Bureaux du Journal, aux initiales J. P.

OFFICIER DU GÉNIE, ancien élève de l'Ecole Polytechnique et de l'Ecole d'Application de Fontainebleau, ayant de plus deux années de service dans la Télégraphie, âgé de 24 ans, cherche situation d'Ingénieur-Directeur dans une affaire industrielle (Mécanique, Electricité, Matériaux de construction, etc., etc.), de préférence affaire d'exploitation.

S'adresser au Bureau du Journal.

CHIMISTE, 38 ans, ayant fait excellentes études dans Laboratoire important de Paris, connaissant Analyse Métaux, Minerais, Engrais, Vin, Lait, etc.
Désire situation d'avenir dans Industrie, France ou Etranger.
Représente très bien. Très vigoureux. Peut voyager.
Excellentes références.
S'adresser E. S. Bureau du Journal.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

AOUT 1904

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Des interventions chirurgicales dans les suppurations pulmonaires ; par G. F. Tzeidler.

Anatomie pathologiqué :

Péricardite tuberculeuse primitive ; par le Prof. G. Scagliosi.

Pathologie interne :

Phlébite blennorrhagique ; par J. Heller. — Vere-koundov : Pneumonie compliquée de phénomènes cérébraux.— Soukhanov et Vedensky : Du délire alcoolique chronique. — Rybakov : Sur la nature de l'hypnose.— Chmourlo : Contractions rythmées du larynx chez une hystérique. — Chterbak : Sur la sensibilité vibratoire osseuse.

Pathologine externe :

Coxa vara et valga ; par le Prof. Tournère. — J. Bakes : Traitement du mal de Bright par la décapsulation des reins.

Bactériologie :

Choumova-Simanovskaia et Ziber : Influence des toxines et du virus de la rage sur l'oxydation dans l'organisme. — Tcherno-Schwartz : Diagnostic bactériologique de la diphtérie.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

Varia.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 114
Les connaissances des chinois en chimie; par M. John Antenorid 115
Production de fer aux Etats-Unis 115
La fabrication du coke et la production de ses sous-produits aux Etats-Unis . 116
Les gisements de minerai de fer à Varanger 116
Fabrication du verre en Autriche et en Allemagne 116
Transvaal ; Mines de mercure 117
Le thorium à Ceylan 118
Ressources minérales des Indes Néerlandaises 118
Guyane anglaise ; Industries de l'or du diamant et industries forestières 118
Découverte d'un filon d'étain dans le Queensland 118
L'alcool en Pologne 119
Gisements de nitrates en Tunisie 119
La culture du tabac dans le Caucase . . 119
Industrie de l'huile minérale en Allemagne 119
Le manganèse au Brésil 120
Dépôts d'étain dans l'Alaska 121
Uralite 121
La production du lithium aux Etats-Unis 122
L'industrie du fer dans la République Argentine 122
Dépôts de kaolin en Australie 123
Importation de parfumerie, savons de toilette, poudres dentifrices, eaux capillaires au Mexique 123
Bibliographie 123
Manuel méthodique de l'art du teinturier-dégraisseur, installation des établissements, machines, produits, exécution du travail, etc., par F. Gouillon ✻, chimiste, fondateur de la *Revue de la Teinture*, professeur de teinture pratique 123
Annonces 123-128



MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LES CONNAISSANCES DES CHINOIS EN CHIMIE

Par M. John Antenorid.

(*Chemiker Zeitung*, XXVI, 627.)

L'alchimie de la Chine parvint à la connaissance des Arabes lorsque ceux-ci au VIIIe siècle étendirent leurs commerces avec les îles d'Outre-Mer jusqu'en cette région. Déjà au commencement du IVe siècle de notre ère Tao-tzö, Bao-Pu-Dsö avaient cherché à fabriquer l'élixir d'or alchimique par dissolution et association des éléments qu'ils considéraient, à l'exemple d'Aristote, comme étant au nombre de cinq : le bois, le métal, la terre, l'eau et le feu. Ces magiciens ne s'occupaient pas que de fusions mais ils préparaient du cinabre par action du mercure sur le soufre, qui, après addition d'orpiment, de sel, de nacre et d'autres minéraux donne une pierre dont une préparation est décrite nettement dans des livres chinois de la bibliothèque de Berlin. Ce procédé de préparation du cinabre est encore aujourd'hui en usage dans les ports de Han-Kow sur le Yang-tsé. Dans dix sortes de cinabre les meilleures proviennent du centre de la Chine, du Yunnan. Plus le cinabre a été lavé au soleil, avant dessiccation, et plus il présente une couleur rouge écarlate. En ajoutant au mercure, en même temps que du salpêtre et du borax, du sel ammoniac on prépare le sublimé corrosif. Parmi les vieilles préparations mercuriques il y a encore le calomel qui se présente sous forme d'une poudre légère, qui coûte de 6 pences à 1 shilling l'once. D'après Davis on l'obtient en écrasant ensemble du sel marin, du mercure et de l'alun ou bien du sel, du mercure, du sulfate de fer et du salpêtre dans un vase de fer, sur lequel on place ensuite un creuset de terre que l'on lute soigneusement. Cet appareil est chauffé pendant quatre heures sur un feu vif, puis on verse de l'eau sur la partie supérieure, on condense alors le calomel que l'on retrouve sous forme de sublimé sur la surface interne du creuset. Le sulfure de mercure foncé est ordonné par les médecins chinois et obtenu comme dans les pharmacies anglaises en fondant 2 onces de soufre avec une demi-livre de mercure. La masse est ensuite broyée et sublimée. Les morceaux rouge-brun ou rouge pourpre sont mis en vente. Le soufre se trouve dans des pastilles pour éloigner les moustiques et comme remède contre la gale. Le sulfate de fer s'obtient à l'état brut d'une manière très bon marché en partant de charbon sulfureux que l'on mêle avec des hépars ferrugineux ; le mélange pâteux nauséabond est recouvert afin de le préserver de l'accès de l'air. On étend d'eau après l'action chimique et l'on fait cristalliser. Avec la solution de noix de Galles on prépare un colorant noir. On obtient par ce moyen un bon désinfectant tandis que l'alun provenant du Tchekiang est utilisé comme purifiant pour les eaux. La poudre de fleurs de fer (thié-hoa-fönn) se fabrique en exposant au feu de la tôle après l'avoir arrosée de vinaigre ; on s'en sert comme chez nous dans les maladies du sang.

Le sulfate de soude (hjüänn-ming-fönn) a été découvert par Liu Hjüänn, qui vivait sous le règne du second empereur de la dynastie des Thang (619-907), longtemps avant Glauber. On le trouve, d'après Matignon, mélangé à du salpêtre dans les provinces de Szetchuän et Schantung. Ce sel naturel est d'abord dissous dans l'eau ; une première évaporation donne une cristallisation. On redissout, on expose deux nuits à la lumière de la lune et on ajoute des morceaux de bois de réglisse. Le vase qui renferme la liqueur est une sorte de tonneau que l'on bouche avec un tampon d'argile et que l'on laisse en repos quelques jours. On filtre ensuite et abandonne à l'air ; on a le sel de Glauber médicinal. Le sulfate de magnésie a été décrit dans un livre chinois (Boün-tszao). Le carbonate de soude vient de Mongolie, en Chine ; le sol des déserts de la région contient cette matière alcaline. On fait du savon avec de la potasse provenant de la combustion d'herbes qui se reproduisent abondamment, à Tsi-nan-fu ; on emploie également l'herbe marine de Corée (hai-tzai) dont les Japonais retirent de la soude utilisée aux mêmes fins. Ce savon indigène, qui n'a rien de commun avec les produits importés d'Europe, fait partie indispensable de la dot de la mariée dans les provinces, comme le montre la collection Grube au musée populaire, mais il n'a pas d'importance au point de vue de la production de la Chine, car ses habitants se servent surtout, pour se laver, d'eau très chaude, presque bouillante. Le plomb est relativement rare, mais il y a déjà de longues années que l'on en importe de Perse. La céruse est employée depuis longtemps par les Chinois. Le vert de cuivre (Hung-lju) est fabriqué dans les provinces du centre et employé pour colorer les fourneaux de pipe. Quand un ancien savant japonais écrivait, le bois qui lui servait pour écrire, était protégé de la pourriture par immersion dans une solution acide de sulfate de cuivre, précédant en cela l'anglais Kyan, auteur du procédé de conservation des bois par le chlorure de mercure. Le vert de Chine végétal dont la fabrication fut longtemps un secret pour les Européens leurs concurrents, a été décrit par Natalis Rondot dans une monographie à la chambre de commerce de Lyon. J'ajouterai, tout en laissant de côté ce qui concerne l'industrie des couleurs en Chine, que la plante du saflor qui donne un fard rouge, fut apporté 115 ans avant Jésus-Christ par le général Tchang-Kien du Szi-jü, dans l'Ouest. Plus tard la teinture à l'indigo est devenue d'une grande importance.

PRODUCTION DE FER AUX ÉTATS-UNIS

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 263.)

Le compte rendu de l'*Iron and Steel Association*, donne comme production de fer brut en 1903, aux Etats-Unis, 18 297 401 tonnes dont 1 941 929 tonnes sont obtenues avec du coke et de l'anthracite, 15 841 697 avec du coke, 518 833 avec du charbon de bois et 942 avec du charbon de bois et du coke.

Le fer Bessemer fabriqué s'élève à 10 149 747 tonnes

contre 10 559 459, 9 750 342 et 8 070 547 tonnes en 1902, 1901 et 1900. Le fer Thomas a augmenté, on l'évalue à 2 073 378 tonnes contre 2 071 207, 1 472 032, 1 089 334 pour les années précédentes. On a produit 195 744 tonnes de ferromanganèse et de spiegeleisen, alors qu'en 1902 et 1901 on avait livré 216 389 et 296 124 tonnes. La provision non vendue, à l'exception du fer que les possesseurs d'aciéries et de laminage ont préparé pour leurs propres besoins, est estimée à 608 065 tonnes au 31 décembre 1903, en excédent sur les années 1902 et 1903 où l'on ne comptait que 50 750 tonnes et 71 777 tonnes. A la fin de 1900 le stock avait également une certaine importance, il était de 449 446 tonnes.

La production américaine de fer brut a été de 9 862 685 tonnes pour le premier semestre de 1903, elle s'abaissa pour le second semestre à 8 434 715 tonnes. On s'attend à une forte diminution pour le premier semestre 1904.

LA FABRICATION DU COKE
ET LA PRODUCTION DE SES SOUS-PRODUITS AUX ÉTATS-UNIS

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 203.)

Les nombres suivants sont empruntés au *Geological Survey*, ils indiquent une progression importante dans la production du coke et de ses sous-produits aux Etats-Unis. En comptant ensemble les usines à gaz et les fours à coke, on arrive à une production totale de 3 063 631 tonnes en 1902, dont 1 790 577 tonnes pour les usines à gaz et 1 273 054 tonnes pour les fours à sous-produits. En 1898 on comptait 1 370 227 tonnes, réparties entre 1 103 165 tonnes pour les premiers et 267 062 pour les seconds. Tandis que la production totale a été multipliée par 2,2, la production de coke avec utilisation des sous-produits est devenue 4,8 fois ce qu'elle était. Dans le même temps la production de goudrons est montée de 924 194 à 2 015 209 hectolitres, et celle de l'ammoniaque (calculée en sulfate) de 13 996 258 kilogrammes à 30 711 909 kilogrammes. On n'a pas indiqué quelle était la part des fours à coke dans cette production.

LES GISEMENTS DE MINERAI DE FER
A VARANGER (NORVÈGE)

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 578.)

Les gites de Varanger se trouvent sur la côte Sud du fjord de Varanger (69°,40′ de Berlin) au Nord Est de la Norvège, près de la frontière russe. Le minerai est de l'oxyde de fer magnétique qui forme une sorte de montagne de gneissgris, dans une région granitique. Le minerai est passablement dur, fortement magnétique, ayant un poids spécifique de 3,6 ; il se présente sous deux espèces dont l'une renferme surtout de la hornblende et l'autre du quartz en même temps que la magnétite. La direction est Nord, Nord-Est avec une pente raide de presque 70°. Le territoire minier est long d'environ 16 kilomètres et large de 6 kilomètres. Le total du gisement est d'un million de mètres carrés. Les gîtes qui se trouvent en moyenne à 100 mètres au-dessus du niveau de la mer ont une étendue très importante et leur puissance oscille entre 1 et 150 mètres. La quantité de minerai qui leur correspond est d'environ 350 millions de tonnes.

La teneur en fer du minerai oscille entre 30 et 58 % et pourrait en moyenne être considérée comme de 38 %. La teneur en phosphore du minerai brut est 0,04 %, celle en soufre 0,013 %. En plus il faut ajouter 0,14 % d'acide titanique et 0,3 % de manganèse. La teneur en silice peut atteindre jusqu'à 40 % ; le poids spécifique s'élève à 3,6 en moyenne.

L'exploitation se présente comme facile car quelques-uns des gisements vont jusqu'à la mer. Il faudra construire un chemin de fer de 8,5 kilomètres pour conduire le minerai au port, près de Kirkenes. Par suite du Gulfstream, le climat n'est pas défavorable, cependant en hiver l'emploi du brise glace n'est pas superflu.

Comme de grandes quantités de minerai à faible teneur ne sont pas avantageuses à transporter, on devra enrichir le minerai par voie magnétique. Avec un séparateur suédois on arrive à 58-65 % de fer, la teneur en phosphore va en même temps à 0,01 %. Il y a des forces hydrauliques suffisantes, de sorte que les frais seront extraordinairement bon marché.

FABRICATION DU VERRE
EN AUTRICHE ET EN ALLEMAGNE

(*The Board of Trade Journal*, 1904, p. 263)

Le *Board of Trade* a reçu du *Technical Instruction Committee* du comté de Staffordshire une brochure qui contient des extraits d'un rapport de M. Frederick Carder (de la Wordsley School of Art). Ce rapport a trait à une visite qu'il a faite dans les districts verriers d'Allemagne et d'Autriche sous les auspices du *Staffordshire Technical Instruction Committee*.

La première visite de M. Carder à Berlin fut pour le laboratoire des professeurs H. Seger et E. Cramer. Là il fut frappé de l'état florissant du laboratoire, ce qui indique combien les Allemands font intervenir dans leurs usines la partie scientifique.

Ce fut à l'usine de C. Brämer, à environ 3 milles de Kœpenick qui est à 7 milles de Berlin, que M. Carder rencontra pour la première fois des différences dans le mode de fabrication entre l'Allemagne et l'Angleterre. Il les décrit de la manière suivante : « Les fours fonctionnent d'après le système des régénérateurs de Siemens, le gaz étant produit par du charbon d'anthracite. Ils sont oblongs et contiennent 5 pots de chaque côté. Les hommes travaillent sur une plate-forme de 2 pieds 6 pouces de haut sur

7 pieds de large. Cette disposition permet au souffleur de se trouver juste au-dessus de son travail. Quand il souffle dans les moules il est aidé par des gamins qui sont sur le sol de la verrerie. On y fait beaucoup de verre moulé. Aussi des rails courent autour de l'usine pour faire circuler les grandes presses et les moules employés. Les verres à bière qu'on voit si souvent en Allemagne et en Autriche, les plats à beurre pour l'Angleterre, et des plats de toutes sortes et de toutes formes sont fabriqués de cette manière ; quelques-uns sur de très bons modèles.

J'ai visité le magasin des modèles, celui des machines, la chambre des mélanges et la chambre de broyage et partout je fus frappé du soin apporté à l'économie du travail, du temps et du matériel. L'économie du temps est surtout visible dans la manière de faire. On travaille la matière des pots dans le jour, on les remplit, on fond pendant la nuit et la masse est prête dès le lendemain à être travaillée. »

M. Carder admire, dans une visite à Tschernitz la bonne disposition de l'usine. Il y a 6 fours régénérateurs Siemens dans un grand bâtiment bien aéré. Les uns à 10 pots les autres à 12 pots ouverts. Tout autour des bâtiments sont de grandes baies qu'on peut fermer par des portes montées sur roulettes. Mais il n'y avait ni poussières ni saletés comme dans les verreries anglaises, et l'atmosphère était plus respirable. Les ouvriers sont plus attentifs à leur ouvrage qu'en Angleterre. Le souffleur fait son travail en faisant tourner sa canne sur une fourche fixée en dehors de la plateforme. Il a près de lui une boîte en bois contenant de l'eau. Toutes les cannes de fer sont garnies de bois sur une longueur de deux pieds. M. Carder a remarqué qu'on soufflait dans des moules en fer s'ouvrant par le bas, au lieu de moules en bois ou en terre. Les gamins garnissent l'intérieur des moules de bois avant que le souffleur n'introduise le verre. Aussitôt que le moule est fermé le souffleur tout en soufflant fait tourner sa canne. Alors les deux morceaux de bois se calcinent, ce qui rend la surface des objets lisse et sans marques de moule. Pour les grandes bouteilles les moules sont ouverts par des gamins comme en Angleterre.

M. Carder fait remarquer que dans les ateliers de coupage et de rodage, à une ou deux exceptions près, les meules au lieu d'être verticales comme en Angleterre sont horizontales et varient de 2 pieds à 5 pieds de diamètre.

En parlant de sa visite à Leipzig M. Carder conseille aux fabricants d'aller visiter les étalages à la foire de la Saint-Michel pour voir les résultats qu'obtiennent les Autrichiens, les Français et les Allemands.

Il parle ensuite du verre de bohême et fait allusion à une école technique royale à Haida et une autre à Reichenberg, toutes deux ayant de bons musées.

Il donne une description d'un procédé pour faire des verres à vin avec long pied, employé à l'usine de Neuwelt.

A cette usine ainsi qu'à Ehrenfeld on emploie des méthodes perfectionnées. Aussi M. Carder estime que les Allemands et les Autrichiens accaparent graduellement le commerce du verre pour l'Europe. Voici quelques-unes des causes auxquelles il attribue ce résultat :

1° Meilleure éducation technique des ouvriers et contre-maîtres ;

2° Abandon des vieilles machines et leur remplacement par des appareils perfectionnés économisant le travail. Ainsi à Ehrenfeld, près de Cologne, une machine à border la partie supérieure des verres à vin etc. peut en fabriquer 3 000 à l'heure ;

3° Emploi de fours à gaz ;

4° Meilleures conditions hygiéniques de travail et surtout meilleure ventilation dans les verreries allemandes où les fours ne forment pas eux-mêmes le tirage, celui-ci étant obtenu par une grande cheminée placée dans la cour ;

5° Etude des marchés à l'étranger.

En ce qui concerne la concurrence M. Carder dit que l'Angleterre n'a rien à craindre pour le verre taillé de bonne qualité. Mais pour le verre taillé commun, celui où on moule d'abord dans les formes et où on fait terminer sur des meules par des femmes et des jeunes filles, l'Autriche et l'Allemagne sont à craindre.

Il y a concurrence avec une ou deux maisons belges qui font de très bon verre taillé à des prix impossibles à obtenir en Angleterre. C'est avec ces maisons et avec les Français et les Américains qu'il faut compter. Pour la gravure (sur les belles pièces) c'est l'Angleterre qui fait le mieux. Pour l'émaillage, les Allemands et les Autrichiens ont l'avantage de faire un verre plus dur qui tient mieux la température et qui leur permet d'obtenir de meilleurs résultats. Le fabricant Anglais au contraire se contente de faire une seule espèce de verre qui contient beaucoup de plomb ce qui l'empêche de supporter de hautes températures sans s'affaisser dans la mouffle.

TRANSVAAL

MINES DE MERCURE

(*Board of Trade Journal*, octobre 1903, p. 78)

Dans son numéro du 15 août, le *South African Mines* de Johannesburg, fait remarquer que la prospection a fait découvrir au Transvaal non seulement du charbon, de l'or et des diamants mais aussi d'importants gisements d'autres substances minérales de valeur. L'un des plus importants est le cinabre qu'on vient de trouver dans divers endroits de la colonie. Jusqu'à présent l'Espagne et la Californie ont été les principaux fournisseurs du monde entier pour le mercure. On le tirait surtout du cinabre ou sulfure de mercure. Le calomel, ou protochlorure de mercure, est aussi un minerai de mercure ; mais jusqu'à présent on n'a trouvé que du cinabre dans la colonie. Les diverses applications du mercure sont nombreuses et une des plus importantes est celle appliquée à l'extraction de l'or. Dans tous les districts aurifères

on se sert de l'amalgamation. De nombreuses sources de mercure, dans un pays où l'extraction de l'or est poursuivi d'une manière plus étendue que dans n'importe quel autre pays, seraient un avantage énorme pour la principale industrie du Transvaal.

On a trouvé tout dernièrement des gisements de mercure qui paraissent importants, dans différentes parties du pays, mais surtout dans les districts du nord et du nord-ouest.

LE THORIUM A CEYLAN

(*Bulletin of the Imperial Institute*, mars 1904, p. 13)

Dans l'étude récente sur les minerais de Ceylan faite par le service du *Mineral Survey* en collaboration avec la section scientifique et technique de l'*Imperial Institute*, on trouva des minerais qu'on prit pour de la monazite et de l'uranite. Des échantillons furent envoyés à l'*Imperial Institute* pour être analysés. Le premier d'entre eux fut reconnu après analyse comme étant de la thorite ou silicate de thorium à 66 % de thorine, et non de la monazite. Quant à ce qu'on croyait être de l'uranite on s'aperçut que c'était un nouveau minéral pour lequel on propose le nom de thorianite. Il contient 75 % de thorine plus de petites quantités d'oxydes de cérium, uranium et plomb. La thorianite serait donc le plus riche minerai de thorium connu, cette découverte de minerais contenant du thorium peut être de grande importance pour la colonie, si les mines sont étendues, étant donné l'emploi de la thorine dans la fabrication des manchons pour l'incandescence. Un autre intérêt concerne la thorianite. Cette dernière est radioactive et sera peut-être une source de radium. L'*Imperial Institute* espère recevoir bientôt de nouveaux renseignements ainsi que d'autres échantillons de Ceylan.

RESSOURCES MINÉRALES
DES INDES NÉERLANDAISES

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1904, p. 508)

Il y a beaucoup de mines de charbon tertiaire à Sumatra et à Bornéo. Les principales sont à Ombilien, Pengaron et Pœlœ-Laœt.

Les mines d'Ombilien exploitées par l'état produisent environ 200 000 tonnes de charbon par an.

L'exploitation la plus profitable est celle du pétrole dont la production atteint 430 000 tonnes par an. Les principaux gisements d'huile à Sumatra sont dans les districts de Perlak, Langat et Palembang; à Java on les trouve à Rembang, Sœrbaya et Madœra; à Bornéo, dans le district de Rœtei. Il y a des raffineries dans les îles ayant une capacité suffisante pour traiter toute l'huile extraite.

L'huile épurée est exportée pour la plus grande partie, tandis que le résidu est employé comme combustible. Ce dernier est surtout employé par les ca boteurs à vapeurs locaux.

On trouve des gisements d'étain dans les petites îles de Banka, Billiton et Singkep. Il y a aussi des gisements à Bornéo et à Sumatra, mais ils sont de rendement inférieur. Les mines de Banka, exploitées par l'état, produisent 12 000 tonnes annuellement. Les autres, exploitées par des particuliers, donnent par an, celles de Billiton 5 000 tonnes et celles de Singkep moins de 1 000.

Le lavage du minerai est fait exclusivement par des Chinois, mais on emploie aussi les indigènes pour déblayer les boues de la gangue.

On trouve de l'or à Bornéo, Sumatra, et aux Célèbes. Il est en dépôts alluviaux et en filons. Il y a plusieurs mines de filons exploitées; les principales sont à Redjang-Lebong et Sœmalato. Ces deux mines sont riches mais difficiles à exploiter à cause de la complexité du minerai.

Il y a des gisements de galène et de blende à Bornéo et des mines de cuivre aux Célèbes. Plusieurs de ces gisements sont explorés en ce moment. Une industrie spéciale est exploitée à Sœrbaya où l'on extrait du cuivre des sources minérales.

A Java il y a des carrières de très beau marbre. On a trouvé des diamants sur la côte ouest de Bornéo. Les indigènes les extraient du lit de certains ruisseaux. Toutefois la production est faible, étant de 7 à 800 carats par an depuis plusieurs années.

GUYANE ANGLAISE
INDUSTRIES DE L'OR, DU DIAMANT ET INDUSTRIES FORESTIÈRES

(*Board of Trade Journal*, octobre 1903, p. 78)

Le *Board of Trade* a reçu, par l'intermédiaire du *Colonial Office*, une brochure publiée par le gouvernement de la Guyane Anglaise contenant des renseignements généraux concernant les industries aurifères, diamantifères et forestières de la colonie.

Cette brochure peut être consultée par les personnes intéressées tous les jours de 10 heures à 5 heures (le samedi de 10 à 1 heure) à la *Commercial Intelligence Branch du Board of Trade* 50 *Parliament Street S. W.*

DÉCOUVERTE D'UN FILON D'ÉTAIN
DANS LE QUEENSLAND

(*Trade report*, 15 avril 1904, p. 391)

On trouve, dans le *Australian Mining Standard* du 10 décembre 1903, des renseignements sur le développement de nouvelles mines d'étain dans les environs de Reid's Creek, Queensland. Le minerai est encaissé dans du granit et dans des schistes; à certains endroits il est très riche. Ainsi une veine qui a 9 pieds de large a fourni un minerai donnant 18 % d'étain noir. Une autre veine plus grande donne aussi un minerai très riche. Diverses concessions

sont en ce moment en travail et le minerai le plus riche est envoyé à Irvinebank dans des voitures pour être broyé.

L'ALCOOL EN POLOGNE

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1904, p. 570)

L'année 1903 a été mauvaise pour les distilleries polonaises par suite de la récolte de pommes de terre. D'après le rapport consulaire de grandes quantités de maïs furent importées de Bessarabie et du Caucase pour remplacer les pommes de terre, mais naturellement cela revenait plus cher.

Conformément à la loi de 1903, on accorda la permission de se servir d'alcool dénaturé, exempt de droits d'impôts, pour les usages industriels et techniques. Mais on usa peu de cette permission à cause du peu de concentration de l'alcool et du bas prix donné par le monopole (0 fr. 40 par gallon [1]) pour faire dénaturer l'alcool, ce qui n'encourageait pas les distilleries à vendre leur alcool aux distilleries pour le dénaturer. L'alcool dénaturé était vendu seulement à Varsovie à 60 centimes le gallon. La consommation d'alcool dénaturé était petite, parce qu'il fallait une permission spéciale du ministre pour chaque cas, même pour une seule lampe.

GISEMENTS DE NITRATES EN TUNISIE

(*Journal of the Society of Chemical industry*, 1904, p. 390)

On a découvert à l'est de Timinum près de l'oasis de Feggaguira, ce qu'on croit être un gisement exploitable de nitrate de soude. D'autres découvertes aussi importantes ont été faites par des attachés militaires dans le soi-disant oasis du sud du Sahara, le Tual, le Gurara, le Tidikelt. Malheureusement ils sont dans des régions loin de moyens de transports faciles qui les rendraient de bon rendement commercial. On laisse entendre toutefois, que l'achèvement du chemin de fer transsénégalais, qui est en construction le long de la rivière Zousfana, pourra aider au développement matériel des dépôts de nitrate.

LA CULTURE DU TABAC DANS LE CAUCASE

(*Journal of the Society of Arts*, 1904, p. 322)

La culture du tabac se fait à Kahetia en deux endroits ; d'abord à la ville de Signah sur la rive droite de l'Alazani et ensuite dans le pays plat des environs de Lagodeh et les champs des villages avoisinants. Dans ces dernières années la production du tabac dans la région de Signah s'est développée au point de donner de meilleurs résultats que les plantations de Lagodeh et de ses environs. Il semble qu'il y a peu de plantations de grande étendue dans le Kahetia et encore elles sont dispersées. Les espaces où le tabac est cultivé ne dépasse pas 27 acres [1], la plus grande partie du tabac est récolté dans des plantations ne dépassant pas de une à cinq acres. Le tabac ayant une valeur commerciale qui provient de ce district est connu sous le nom de tabac de Trébizonde. D'autres qualités de tabac, telles que le Samsoon et le Dubeck sont cultivés en si petite quantité qu'ils n'ont pas de valeur commerciale.

Le Dubeck est vendu aux mêmes prix que le Trébizonde. Le Trébizonde est subdivisé en deux variétés ; le Lagodeh-Trébizonde et le Platana-Trébizonde. La première variété est cultivée depuis très longtemps. La seconde a été introduite dans le district à une date relativement récente. La différence entre les deux variétés est que le Lagodeh-Trébizonde est de beaucoup supérieur. Le plant contient un nombre de feuilles considérable qui sont plus grandes que celle du Platana. En outre elles sont arrondies tandis que celles de Platana sont oblongues. Le Lagodeh-Trébizonde étant meilleur comme qualité et comme couleur, donne généralement de meilleures récoltes. Les planteurs le cultivent donc de préférence. Il y a donc peu de plantations de Platana mais on le trouve fréquemment mélangé avec le Lagodeh-Trébizonde. Toutefois le Platana commence à devenir en faveur auprès des planteurs et les demandes pour les semences augmentent chaque année. Le tabac du district de Signah est regardé comme meilleur que celui de Lagodeh. Mais les manipulations que la feuille doit subir sont plus soignées dans le district de Lagodeh où les cultivateurs, en général, connaissent mieux leur métier que ceux de Signah. La différence de prix entre les deux tabacs n'est pas très forte. La vente se fait surtout pendant les mois d'hiver. Mais les meilleurs tabacs sont généralement achetés en novembre avant le triage. Le tabac non vendu est envoyé des plantations dans les villes principales où il est mis dans des dépôts pour être vendu à des marchands de gros. On cultive aussi beaucoup le tabac dans de nombreuses localités du gouvernement de Kutais, de la province de Batoum où la vallée de la rivière Momgoul est célèbre par les hautes qualités de son tabac. Enfin on le cultive dans le district de Soukhoum et dans tout le gouvernement de Tchernomoria.

INDUSTRIE DE L'HUILE MINÉRALE EN ALLEMAGNE

(*Journal of the Society of Arts*, 1904, p. 366)

On trouve les renseignements suivants dans un rapport du consul général anglais de Hombourg adressé au *Foreign Office*.

Les localités où se trouvent les gisements d'huile minérale, et qui sont exploitées depuis le XIIe siècle, sont situés sur une seule ligne (dite ligne d'huile) s'étendant de Verden à Brunswick. Les points les

(1) Gallon = 4l,453.

(1) L'acre vaut 40 ares 4671.

plus importants de cette ligne sont Wietze, Steinfoïde, Oberg, Oelsburg, Oelheim.

La profondeur à atteindre pour arriver à la première couche d'huile est, à Wietze, de 130 à 196 pieds de profondeur et quelque peu plus bas dans les autres localités. Quand l'huile à cette profondeur est épuisée il faut faire de nouveaux puits. En Galicie une deuxième couche d'huile est souvent atteinte à la profondeur de 656 à 984 pieds. On a même trouvé des gisements d'huile très productifs à des profondeurs de 1960 pieds et même de 2850 pieds. Les experts de Galicie sont représentés comme étant tous d'avis que les résultats pour l'huile sont d'autant meilleurs qu'on atteint une plus grande profondeur.

On affirme qu'il y a de nombreux indices indiquant la présence d'une grande étendue d'huile dans la province de Hanovre, laquelle pourrait donner, par estimation, 80 000 barils d'huile minérale. Jusqu'à présent la production annuelle aurait atteint seulement de 5 à 6 000 tonnes par an. Mais on compte sur une très rapide augmentation de la production dans l'avenir.

La qualité de l'huile à Wietze varie suivant les différents puits et aussi suivant la profondeur d'où provient l'huile. Il y a deux sortes d'huile : une lourde et une légère. Cette dernière actuellement est celle qui vient de la plus grande profondeur. L'huile lourde est d'une couleur noir-brunâtre épaisse et ressemble plus à du goudron qu'à du pétrole. Elle contient 1/2 % de benzine, 10 % de pétrole, 60 % d'huile lubréfiante et 20 % de goudron. L'huile légère contient environ 4 % de benzine, 25 à 30 % de pétrole, 45 % d'huiles de vaseline et 10 % de goudron.

De grandes usines de raffinerie sont en train de s'installer à Linden, près de Hanovre, pour distiller l'huile minérale surtout celle provenant de Wietze.

Il est à remarquer que la presque totalité des huiles à graisser employées par les chemins de fer allemands provient des puits de Wietze.

LE MANGANÈSE AU BRÉSIL

(*Stahl und Eisen*, XXVIII, 536.)

La demande de minerai de manganèse au Brésil a fait de très notables progrès en ces dernières années.

En 1897, des gisements fort riches furent découverts à Corumba (Etat de Matto Grosso) et à Nazareth (Etat de Bahia). Tandis que les premiers n'ont jusqu'ici été l'objet d'aucune exploitation systématique, les travaux ont commencé aux derniers gisements, en 1898, actuellement encore la plus grande partie du rapport provient des gîtes en exploitation de 1893 à 1895, dans l'Etat de Minas Geraes. Ce sont surtout les gisements près Miguel Burnier et Queluz qui sont importants. Les gites de Miguel Burnier sont exploités à ciel ouvert actuellement, mais une fois que l'on sera parvenu à une certaine profondeur, il semble rationnel de procéder alors à une exploitation souterraine. Les deux entreprises les plus importantes sont l' « Usina Carlos Wigg » et la « Sociedate Geral de Minas de Manganez, Goncalves Ramos et C°. » D'après les analyses faites tant à Londres qu'à l'école des mines de Ouro Preto, le minerai renferme 55,02 et 54,92 % de manganèse métallique, alors que la teneur en phosphore n'est que de 0,021 % et même moindre. On a estimé que de ces gisements on peut retirer quelques millions de tonnes.

Les établissements les plus importants du district où se trouve le manganèse à Queluz sont ceux de la « Société anonyme des Mines de manganèse de Oure Preto », et la « Societad Geral de Minàs de Manganez » déjà cités; ils se trouvent à environ 9 kilomètres de la ville de Lafayette et du chemin de fer, où le minerai est amené au moyen d'un chemin de fer à voie étroite. L'exploitation est plus facile qu'à Miguel Burnier, et se fait à ciel ouvert. La teneur en manganèse est de 49 à 51 %; le phosphore n'atteint que de 0,08 à 0,15. De nouveaux gisements, qui se trouvent distants de 4 kilomètres de Lafayette, sont depuis peu en exploitation.

Les principaux gisements de l'Etat de Bahia se trouvent à environ 26 kilomètres de Nazareth, et sont également exploités à ciel ouvert. Un envoi de 16 tonnes, tenant 48,04 % de métal et 0,035 % de phosphore, a été fait. Le grand avantage que présente cette exploitation c'est la possibilité pour elle de charger par bateaux directement sur les vapeurs de l'océan. Le minerai de manganèse dont on a reconnu la présence dans l'Etat de Matto Grosso se trouve à 25 ou 30 kilomètres au sud de Corumba, et environ à 350 mètres au-dessus du fleuve du Paraguay. L'exploitation doit pouvoir se faire facilement sans redouter de destruction par les eaux; l'expédition est possible à bon marché en se servant des vapeurs du fleuve pour aller jusqu'à la mer.

L'abattement et l'enlèvement d'une tonne de minerai jusqu'à Rio coûtent pour Miguel Burnier 22,2 à 40,3 milréis, pour Lafayette 18,5 à 30 milréis par tonne de minerai; le milréis a un cours variant de 8 à 12 pences.

En comptant 15 à 18 milréis pour le frêt, les prix de revient arrivent à 37, 58,3 milréis pour Miguel Burnier et 33,5 — 48 milréis pour la tonne rendue en Europe.

Depuis le début de l'exploitation on a exporté :

Années	Tonnes	Années	Tonnes
1894	1 430	1898	27 110
1895	5 570	1899	62 148
1896	14 710	1900	127 348
1897	14 370	1901	98 828

Cette dernière quantité provenait pour 95 % de Minas Geraes et fut embarqué à Rio; l'exportation par Bahia n'atteignit que 1470 tonnes.

Le Brésil a donc fourni, en 1901, presque 1/9 de la production mondiale évaluée à 900 000 tonnes; on pense dans les milieux autorisés au Brésil que cette quantité peut être augmentée dans l'avenir, car le

domaine manganésifère de ce pays semble être le plus étendu du monde.

DÉPOTS D'ÉTAIN DANS L'ALASKA

(*Board of Trade*, **1904**, 158).

On sait que la région stannifère de l'Alaska est dans le district d'York de la péninsule Seward. Cette région tire son nom du cap York, promontoire mal défini s'avançant dans la mer de Behring de 90 milles au N. O. de Nome. Ce territoire s'étend à l'Ouest de ce cap, enfermant le cap du Prince de Galles, pointe extrême Ouest du continent. Il forme un triangle isocèle dont le sommet est à ce cap et dont les côtés sont limités par l'océan arctique et la mer de Behring. Les filons d'étain se rencontrent dans le bedrock, vérification faite par le Geological Survey, à Lost River et Cape Mountain. On a confirmé la présence d'étain en placers à Anikovik River, Buhner Creek, affluent du fleuve précédent, et à Buck Creek, affluent du Grouse Creek, qui coule dans la Mint River qui se perd elle-même dans le lac Lopp. Les autres localités où l'on a indiqué la présence d'étain n'ont pas été l'objet de vérifications. D'après ce que l'on sait la répartition de ces dépôts ne semble pas régulière.

Dépôts de Lost River. On a trouvé à 5 ou 6 milles de la rive de l'étain en filons. Pour décrire brièvement ce dépôt nous dirons que son minerai est un granite porphyroïde altéré ou greisen, qui renferme des cristaux de cassitérite disséminés dans la masse. Ce greisen forme un filon qui a été suivi à l'Est depuis le Cassitérite Creek jusqu'au Tin Creek, sur une longueur de 1800 mètres.

Dépôts de Cape Mountain. Ce gisement est sur un pic élevé qui forme la pointe extrême Ouest de l'Amérique. Il s'est formé des établissements « Tin City » installés pendant l'année dernière sur le côté Sud Est. Le minerai diffère en apparence de celui vu à Lost River. De gros morceaux de cassitérite presque pure, dont l'un atteignait plus de 4 kilogrammes, ont été trouvés, paraît-il, à la surface de la montagne.

Dépôts de Buck Creek. Le minerai se rencontre depuis l'embouchure jusqu'à un mille de la source, dans les sables de la rivière. Le minerai utilisable est confiné pour le moment au lit du fleuve et dans le limon déposé dans la plaine. La largeur du dépôt varie de 3 à 45 mètres. On estime que l'épaisseur varie de quelques centimètres à 1,50 m. Le minerai forme de 8 à 27 livres anglaises par yard cube. Probablement que le premier nombre est la moyenne de ce que donne le creek.

Dépôts d'Anikovik River et Buhner Creek. La partie inférieure de la vallée renferme des dépôts de graviers assez étendus. Dans la vallée du Buhner Creek, le filon se trouve concentré dans le bedrock avec des minéraux lourds. On y a trouvé à côté de la cassitérite de la magnétite, de l'ilménite, de la limonite, de la pyrite, de la fluorine, du grenat et de l'or. La cassitérite forme 90 °/₀, la magnétite 5 °/₀ et les autres minéraux 5 °/₀.

URALITE

(*Electrical Review*, XLI, 295).

L'uralite est une matière à base d'asbeste et de craie. On cimente le tout au moyen de silice gélatineuse.

Cette matière est mauvais conducteur de la chaleur, du froid, de l'électricité, elle résiste à l'eau, aux influences atmosphériques et aux gaz qui agissent sur le fer galvanisé. Un morceau trempé dans un mélange réfrigérant à —165°F (—109°C.), puis porté dans l'eau bouillante n'a présenté aucune modification de ses propriétés. On peut la couper avec un couteau ou une scie, la peindre, la polir, la coller comme du bois, la plaquer pour faire des panneaux de murs ou des cloisons pour cabines de bateaux, pour des séparations dans les compartiments de chemins de fer. C'est une matière de cloisonnage qui ne gonfle pas, ne craque pas et ne se fend pas. Un clou ne la fait pas éclater. Elle ne subit aucun changement par l'humidité et il est possible de l'imprégner de couleur.

Dans l'usine de la *British Uralite C°*, qui fabrique ce genre de produit, on a utilisé l'uralite pour faire les toits, les murs, les plafonds et les cloisons des bureaux. En outre, sur les murs d'autres bâtiments, on a plaqué de l'uralite là où autrefois on avait posé du papier. Une chambre ainsi couverte avec de l'uralite à $\frac{3}{32}$ d'inche d'épaisseur (plafond, portes, murs et parquets) résiste très bien à l'incendie du mobilier qu'elle renferme, le foyer reste isolé sans transmission du feu à l'extérieur. En installant une chambre ainsi on a l'avantage de pouvoir l'habiter de suite, car il n'est plus besoin de la laisser sécher comme lorsque l'on fait des revêtements de plâtre.

Pour les dépôts, les ateliers qui contiennent un stock de matières inflammables, c'est donc un produit qui mérite d'être pris en considération. En outre, dans les pays où il y a de la vermine, il n'est plus utile de brûler les cases des coolies comme on le fait quelquefois, une construction en uralite peut-être purifiée par le feu sans inconvénients.

Comme doublage des navires en fer, c'est un excellent isolant.

Pour les salles d'hôpitaux l'uralite a un emploi tout indiqué à cause de la facilité de désinfection.

L'uralite est plus commode que le fer ondulé dans les constructions temporaires, elle pèse cinq fois moins.

La meilleure manière de faire une paroi isolante avec l'uralite consiste à remplir l'intervalle placé entre deux plaques de cette matière avec un isolant. On fit des essais sur une cabane en briques dont les portes étaient les unes en uralite, les autres seulement doublées en uralite. La cabane remplie de matières inflammables, on mit le feu et pendant l'incendie, qui dura une heure et demie, il fût possible tout le temps de toucher les portes faites en uralite. Les portes de bois, doublées d'uralite, furent consumées mais l'uralite resta. On remarqua, après l'ouverture des portes, que le revêtement des murs était intact, sauf qu'il s'était porcelainé. Dans une

autre cabane on plaça une caisse contenant des papiers et l'on incendia la cabane. La température fut très élevée pendant une heure, comme dans le cas précédent, elle atteignit 2000°F. (1093°). Le résultat fut seulement de fondre de la paraffine que l'on y avait mise ; les papiers avaient pris une teinte plus claire, mais sans s'être roussis ni avoir changé leur texture. Un autre essai fut fait sur deux quais de chemins de fer, en bois (comme on les fait en Angleterre). L'un d'eux fut recouvert d'uralite et le feu fut mis aux deux quais. Le quai de bois se consuma jusqu'au bout alors que l'autre ne fit que charbonner à la profondeur d'un 1/2 inche. Des hommes assez lourds purent se promener sur ce quai sans inconvénient ; la solidité était restée là même malgré une légère porcelainisation de la surface.

Dans tout le métropolitain de Liverpool on a utilisé l'uralite pour le doublage du compartiment du moteur, dans les nouvelles voitures. Les chemins de fer du *Central London, Great Northern,* de la Cité se servent aussi d'uralite dans leur matériel en cours de construction. On peut être certain que si l'uralite avait été employée lors de l'accident du *Liverpool Overhead,* on n'aurait pas eu à déplorer une catastrophe.

LA PRODUCTION DU LITHIUM
AUX ÉTATS-UNIS

(*Chemische Industrie,* XV, 571.)

Comme matière première immédiate, citons d'abord la *lépidolithe* (mica lithinifère) que l'on trouve en amas importants aux environs de Pala, dans le district de San Diego, en Californie. C'est la Californie qui, en 1901, a donné la plus forte production de matériaux lithinifères aux Etats-Unis. Il y a en outre de grands amas de lépidolithe dans les districts voisins de Pala.

Ensuite on a trouvé comme minéral lithique de la *tourmaline* qui, au point de vue de la beauté, ne le cède en rien à celle trouvée dans les autres parties de l'union.

Dans le domaine de Douglas et de Butterfield on a découvert un riche amas d'*amblygonite*, grâce auquel on peut obtenir également des sels de lithium.

Enfin un gisement étendu de *spodumène* se trouve dans le groupe des mines d'Etta dans les montagnes noires du Sud du Dakota ; ce minéral est présent aussi dans les régions environnantes, mais en moindre étendue.

La production des minéraux lithiques s'est élevée, en 1901, à 1 750 tonnes, représentant 43 200 dollars, tandis que celle de 1900 n'était que de 520 tonnes, pas même le tiers de la production de 1901.

Comme de nouveaux gisements ont été découverts, on peut supposer une ascension croissante quoique d'un autre côté il y ait à mettre en ligne de compte les difficultés que présente la fabrication des sels de lithium et leur consommation restreinte, on pourrait utiliser l'amblygonite avec avantage, car sa teneur en lithium est plus élevée que celle du spodumène ou de la lépidolithe.

Les prix atteints ont été basés sur la teneur en lithium ; comme prix moyen on peut compter 24,68 dollars par tonne. Le plus haut prix a été de 40 dollars, et le plus bas 11 dollars. L'amblygonite, dont la teneur en lithium est élevée, n'a pas encore été employée à la production du lithium.

Il y a quelques années toute la production de minéraux lithinifères de la Californie était dirigée sur l'Allemagne où on la traitait pour la transformer en carbonate de lithium, et de là elle était envoyée à nouveau en Amérique sous cette forme. Le prix du carbonate a varié de 2 à 4 dollars. Maintenant on prépare ce sel dans le pays même, ou encore dans le New Jersey.

Sur la côte du Pacifique on a dû fonder une fabrique pour préparer les sels de lithium. Les circonstances sont extrêmement favorables pour l'installation d'une usine à cet endroit.

L'INDUSTRIE DU FER
DANS LA RÉPUBLIQUE ARGENTINE

(*Stahl und Eisen,* XXVIII, 537.)

A proprement parler, une grande industrie du fer ne peut exister dans l'Argentine, car les matières premières, minerais de fer et charbon, n'ont été trouvées jusqu'ici dans le pays qu'en quantités insignifiantes. Tout ce qui est relatif au travail préliminaire du fer doit provenir de l'étranger : produits des hauts-fourneaux et des laminages. Il y a bien à Buenos-Ayres un certain nombre de travailleurs employés dans des ateliers de constructions en fer et de fonderie ; les plus importants de ces ateliers occupent plus de 300 ouvriers, mais la moyenne n'a que de 100 à 200 personnes. Beaucoup de ces établissements s'occupent surtout de la fabrication des coffres forts, des récipients pour l'agriculture, des lits, etc. Un certain nombre de fonderies de fer travaillent en même temps le laiton et le bronze au creuset. Autant que l'on a pu le savoir, il n'existe qu'un seul laminage proprement dit occupant 4 à 500 ouvriers. Pour la fabrication des petits objets de fer il y a de nombreuses entreprises qui s'occupent de la fabrication des vis, des rivets, des pointes ; on fait également du fil et des objets en toile métallique. Quelques ateliers ont été installés spécialement pour les grosses réparations des navires.

Les grandes sociétés de chemin de fer ont naturellement leurs ateliers de réparations, dans lesquels se fait en partie la construction des wagons. La plus importante des installations de ce genre est celle du chemin de fer du Sud, dans la capitale, où par moment travaillent jusqu'à 1 000 ouvriers. Un important atelier pour les chemins de fer se trouve à Cordoba. Il faut citer aussi quelques chaudronniers en tôle qui s'occupent aussi de la fabrication de machines à glace, d'armatures, et d'autres produits. Il

ne manque pas de fabriques s'occupant de la construction des machines, des ascenseurs, des presses, des pompes, des machines agricoles, des tubes et des travaux de forge fins. Citons encore deux fabriques qui, depuis peu de temps, ont été installées pour produire de la tôle émaillée, ce qui va porter un coup à l'importation considérable de ces articles. La plupart des tôles proviennent d'Angleterre.

D'après une évaluation superficielle, on peut compter 50 000 ouvriers occupés à Buenos-Ayres au travail du métal ; il y aurait en outre environ 350 à 400 petites installations pour travaux de moindre importance occupant de 10 à 30 ouvriers.

DÉPOTS DE KAOLIN EN AUSTRALIE

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, 700.)

D'après un rapport commercial émanant du consulat général, à Sydney, il y a dans le Sud de l'Australie et la Nouvelle-Galles du Sud du Kaolin d'une qualité telle qu'il peut être utilisé par l'industrie allemande, qui est obligée d'acheter de grandes quantités de cette matière première à l'étranger. Des deux échantillons apportés au ministère de l'Intérieur, à Berlin, l'un provient d'un gîte du Sud de l'Australie, et peut être livré à Port-Adélaïde à 2 livres 2 shillings la tonne anglaise, par quantités d'au moins 80 tonnes. Le second échantillon est originaire de la Nouvelle-Galles du Sud ; il est livrable à Sydney à 1 livre 5 shillings la tonne anglaise par 100 tonnes. Ce produit n'a pas encore été exporté, de sorte que l'on sait peu de chose sur son exploitation et son transport ; on peut supposer avec raison que si une grande consommation se produisait, les prix cités plus haut subiraient une diminution. Dans le cas où cette matière première aurait un intérêt pour l'industrie allemande, et où l'on voudrait l'essayer sur de grandes quantités, les prix pourraient atteindre 80 à 100 marks la tonne à Hambourg ou à Brême. Des nouvelles provenant des journaux du Staffordshire concernant l'industrie de la porcelaine, nous font savoir que des essais vont être faits et que, dans le cas où ils seraient favorables, les travaux préliminaires pour l'établissement d'une fabrique de porcelaine seraient commencés.

IMPORTATION DE PARFUMERIE SAVONS DE TOILETTE, POUDRES DENTIFRICE EAUX CAPILLAIRES AU MEXIQUE

(*British Trade Journal*).

D'après une note du consul français, il y aurait pour 40 000 L. s par an d'importation, portant exclusivement sur les marques de bonne qualité car les produits ordinaires sont de production indigène. Le commerce se fait principalement par l'intermédiaire de maisons parisiennes.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel méthodique de l'art du teinturier-dégraisseur, installation des établissements, machines, produits, exécution du travail, etc., par F. Gouillon ✻, chimiste, fondateur de la *Revue de la Teinture*, professeur de teinture pratique. Troisième édition refondue et considérablement augmentée, ornée de 120 figures dans le texte, et d'une gravure hors texte. Garnier frères, éditeurs, 6, rue des Saints-Pères, Paris, 1 volume in-18 broché, 4 fr. 50.

Cet ouvrage est devenu le formulaire de l'industrie du teinturier-dégraisseur qui touche à des sujets si nombreux, qu'un manuel à son usage devient un traité de *Teinture universelle*.

Tissus de toute origine, vêtements, ameublements, lingerie, dentelles, gants, plumes, paille, chapeaux,

tapis, uniformes galonnés, articles en peau, fourrures et cheveux viennent dans les mains du teinturier dégraisseur qui les nettoie, reteint, apprête, imperméabilise, incombustibilise, aseptise, etc., comme le dit du reste la préface du manuel méthodique.

Ce manuel indique aussi les moyens de s'orienter au milieu d'articles si divers et d'arriver à les régénérer. Toute apparence savante y est évitée, mais on voit que l'auteur s'est guidé sur les principes scientifiques qui régissent les lois de la teinture et de ses travaux auxiliaires.

La nouvelle édition que nous présente aujourd'hui M. Gouillon a été tout particulièrement soignée ; de nombreux chapitres ont été augmentés parmi lesquels nous citerons ceux concernant la désinfection, le nettoyage, la teinture et les apprêts.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Le diabète pancréatique, ses lésions, sa nature ; par M. Lancereaux.

Pathologie interne :

Action du radium dans le tabès, par le Prof. Raymond et Zimmern. — Pedenko : Sur un cas de diabète bronzé. — Lifshitz : La syringomyélie au début.

Pathologie externe :

Contribution à l'étude des plaies du cœur ; par P. Herzen. — Nikolsky : Tumeur gazeuse de la tête. — Dzirné : Appréciation de quelques procédés opératoires dans le traitement des hémorrhoïdes.

Bactériologie :

Préparation des substances spécifiques provenant des bacilles typhiques ; par Briegek et Martin Mayer. — Bassenge et Martin Mayer : Préparation de la toxine typhique des baciles congelés. — Saverio Spangaro : Pouvoir bactéricide du sang chez les pigeons normaux et immunisés contre le charbon. — E. Marx : Détermination quantitative des très-petites doses d'antitoxine diphtérique.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

Varia.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 130

Règlements pour le transport du carbure de calcium sur la Tamise 131

Note sur un minéral de la province de Québec contenant du radium ; par J. Obalski 131

La fabrication du savon en Russie . . . 132

Le commerce de la France en 1904 . . . 133

Importation des produits chimiques en France 133

Exportation des produits chimiques français 133

Importation des teintures préparées et des couleurs en France 134

Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises 134

Importation des teintures et tannins en France 135

Exportation française des teintures et tannins 135

Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France . . . 136

Exportation française des huiles, gommes résines, espèces médicinales 136

Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France 137

Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc. 137

Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France 138

Exportation française des sucres bruts et raffinés 138

Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France . 138

Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal 138

Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France. 139

Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie . 139

Bibliographie 139

Annonces 139-144

GLYCÉROLÉ-QUESNEVILLE

au Blanc de Bismuth

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

MÉDICAMENT HÉROÏQUE CONTRE LES IRRITATIONS CUTANÉES, DÉMANGEAISONS DE L'INTERTRIGO, EXSUDATIONS DE LA DARTRE, INOCUITÉ ABSOLUE, se recommande POUR LES SOINS DE LA PEAU.

Bien avant que l'on reconnut aux préparations de bismuth une haute valeur spécifique sur les maladies du tube digestif, on savait qu'elles produisaient d'excellents effets sur la peau, qu'elles l'adoucissaient, l'embellissaient, et, surtout, faisaient passer toutes les petites affections dont elle est susceptible d'être atteinte. Or, l'association du bismuth à la glycérine, qui elle-même est un excellent topique à employer à l'extérieur, ainsi que l'ont constaté MM. les docteurs Trousseau, Demarquay et Bazin, fait du *glycérolé de bismuth* une préparation des plus importantes.

On n'a pas assez insisté dit le Dr Eugène Légal dans son Mémoire complet paru dans le *Moniteur Scientifique* de juin 1873, sur les effets merveilleux du glycérolé de bismuth dans l'intertrigo. Il tarit rapidement l'exsudation qui a lieu par la dartre et donne à la peau un teint mat.

Doit être conseillé aux dames pour remplacer les *Blancs* ou *Fards*, préparés avec du zinc ou du plomb.

Prix du 1/2 pot : **3 fr. 50. — PARIS, 12, Rue de Buci.**



INDUSTRIES CHIMIQUES ET TINCTORIALES

Constructions, installations et mise en route d'usines de Produits chimiques et d'ateliers de teinture.

Acides. — Alcalis. — Sels. — Savons. — Tannins mordants, etc., etc. — Nuances grand teint. — Rouges. — Noirs. — Bleus, etc.
Blanchiment, Mercerisage, Gazage, etc.

FRANCIS J.-G. BELTZER
Ingénieur-Chimiste-Expert
21, Boulevard Bineau, LEVALLOIS-PERRET

NOIR DE SANG

EXTRAIT PAR ACIDES

de H. FLEMMING, à Kalk, près Cologne

En trois qualités, EST LE PLUS PUISSANT DÉCOLORANT employé dans les Laboratoires des Usines Chimiques pour le blanchissage des glycérines distillées, des solutions de sucre, d'alcaloïdes, d'acide tartrique et de sels divers.

Concessionnaire pour la vente :

M. FLANDRAZ,
20, Rue Saint-Vincent-de-Paul, PARIS

CRÈME DE BISMUTH QUESNEVILLE

(HYDRATE D'OXYDE DE BISMUTH)

merveilleux médicament contre

DIARRHEE — DYSENTERIE — DYSPEPSIE — HYPERCHLORHYDRIE
MAUVAISES DIGESTIONS — CHOLÉRINE — DÉRANGEMENTS DE CORPS

Nota. — Exiger le nom du Dr **QUESNEVILLE,** sur la véritable Boîte de **CRÈME de BISMUTH**

La crème de bismuth en pâte épaisse, dépourvue de toute acidité, est contenue dans un flacon accompagné d'une cuiller en os ; on en prend une ou deux cuillerées que l'on délaie dans un peu d'eau ou de lait et l'on avale d'un seul trait. Cette préparation peut être administrée en lavements aux tout jeunes enfants, même à la mamelle, avec grand succès. Il ne faut pas oublier, ainsi qu'il résulte des discussions qui se sont plusieurs fois produites à l'Académie de médecine, que pour les jeunes enfants et en cas d'épidémie de CHOLERINE ou de CHOLERA il est de la plus grande prudence de traiter d'abord les diarrhées instantanément arrêtées par la crème de bismuth du Dr QUESNEVILLE.

PRIX DU 1/2 FLACON : **5** FRANCS

REGLEMENTS POUR LE TRANSPORT
DU CARBURE DE CALCIUM
SUR LA TAMISE

(*Journal of Society of chemical industry*, **1904**, p. 507)

Les règlements suivant ont été adoptés par le Board of Trade et sont entrés en vigueur à partir du 31 mars dernier.

1° Les règlements pour le transport du carbure de calcium sur la Tamise faits par les Conservators en 1899 sont abrogés.

2° Le propriétaire ou commandant de navire portant une cargaison dont une partie consiste en carbure de calcium devra, en entrant dans la Tamise, le déclarer en nature et en quantité au capitaine du port à son bureau de Gravesend.

3° La cale de tout navire portant du carbure de calcium devra être ventilé d'une manière efficace dès qu'il entrera dans la Tamise jusqu'à ce que tout le carbure ait été déchargé, ou jusqu'à ce qu'il quitte la Tamise.

4° Tout carbure de calcium débarqué devra être enlevé le plus tôt possible et transporté dans un endroit autorisé, à ce approprié, ou hors des limites de la juridiction des Conservators.

5° Le commandant de tout navire dont une partie de la cargaison consiste en carbure de calcium, ne le débarquera que dans un endroit, jetée ou quai, désigné par les Conservators. On ne pourra l'enlever de ces quais, jetée, ou endroit désigné, qu'avec un chaland autorisé.

6° Un chaland autorisé ayant pris à bord du carbure, se rendra de suite à sa destination de façon à ce qu'il n'y ait aucun délai dans le transport à un endroit autorisé ou hors de la Juridiction des Conservators.

7° Le carbure de calcium passant sur la Tamise devra être contenu dans des récipients métalliques hermétiquement fermés, contenant moins de 224 livres (101,472 kil.). Ces récipients devront être d'une solidité telle, qu'on ne pourra les briser, les détériorer, les rendre dangereux en un mot, que par suite de grande négligence ou d'accident exceptionnel.

8° Aucun récipient à carbure de calcium ne pourra être ouvert dans la juridiction des Conservators, sauf dans les endroits autorisés pour dépôt.

9° Toutes les précautions raisonnables devront être prises pour empêcher le contact de l'eau ou de l'humidité ; et si le carbure de calcium était atteint par l'eau on devra empêcher de prendre feu les gaz qui se dégageraient.

10° Tout récipient contenant du carbure de calcium portera une étiquette avec l'inscription, en caractères très visibles, « Carbure de calcium. Dangereux s'il n'est pas maintenu à l'abri de l'humidité ». Et en outre l'avertissement suivant : « Le contenu de ce paquet au contact de l'humidité donne naissance à un gaz très inflammable ». De plus l'adresse et le nom de l'envoyeur.

11° Tout navire ayant à bord du carbure de calcium devra, pendant qu'il sera ancré ou à quai sur la Tamise, avoir à bord une personne compétente pour le surveiller, payée et désignée pour ce service par le capitaine ou tout autre personne responsable du bateau.

12° Le propriétaire, le commandant du navire, ou le propriétaire du carbure de calcium devront montrer le carbure à tout agent désigné par les Conservators ou à tout agent de police et devront lui faciliter par tous les moyens en leur pouvoir le moyen de s'assurer que tous les réglements sont observés.

13° Les termes et expressions employés dans ces réglements apporteront la même signification que dans la loi sur les pétroles votée en 1871 au parlement.

14° Les pénalités encourues pour la non-observation des réglements ci-joints comporteront les mêmes peines que celles indiquées dans le Petroleum Act.

NOTE SUR UN MINÉRAL
DE LA PROVINCE DE QUÉBEC
CONTENANT DU RADIUM

Par **J. Obalski.**

(*Engineering and Mining Journal*, **1904**, p. 441)

Depuis la découverte du nouvel élément le radium, l'attention s'est portée sur les minéraux qui en contenaient. Jusqu'à présent, il semblait n'avoir été trouvé que dans les minerais d'urane.

On a trouvé dans les formations Laurentiennes de Québec de l'uraninite composé d'oxyde d'urane et de terres rares. On le rencontre dans les dykes de pegmatite qui ont été exploitées pour le mica blanc ou la muscovite. Nous avons les rapports seulement pour la mine de Villeneuve dans le comté d'Ottawa, où on a trouvé de l'uraníte et de la monazite, et pour la mine de Maisonneuve, comté de Berthier, où on trouve de la samarskite. Bien qu'il y ait d'autres mines de mica blanc dans le district de Saguenay, on ne signale pas d'autre découverte.

Depuis environ 10 ans, j'ai un spécimen remarquable trouvé dans une mine de mica blanc appartenant à la Canadian Mica C°. Je reconnus que cet échantillon était de la clévéite. Le poids spécifique est de 8,43 et le poids du spécimen de 375 grammes ; il est cristallisé en dodécaèdres, dérivant ainsi d'un système isométrique. On n'en a pas encore fait une analyse complète mais on s'est assuré qu'il contient 70,71 % d'oxyde d'uranium. Depuis la découverte du radium, le fait qu'on le rencontre principalement dans les minerais d'uranium, m'a poussé à faire diverses expériences avec ce cristal. J'ai découvert qu'il impressionne fortement les plaques photographiques. Des photographies et ont été prises sans le secours de la lumière. Une fut prise à travers une planche de cèdre de 1/8 de pouce d'épaisseur (environ 8 millimètres). Mon spécimen agissait aussi sur l'électroscope. J'arrivai alors à la conclusion qu'il contenait du radium et pour plus de sûreté je le montrai au professeur Rutherford, de Mac Gill University. Il déclara que le

spécimen avait un pouvoir radioactif de 4 à 5 et qu'il contenait 1/10 de milligramme de radium. Ceci le rend comparable avec la meilleure pechblende jusqu'à présent traitée pour en extraire le radium. Ce cristal pourrait être une anomalie mais j'en ai trouvé de plus petits de ce même minéral dans la mine.

J'ai trouvé également dans ce dyke une matière charbonneuse brûlant très facilement et laissant une grande proportion de cendres contenant de l'oxyde d'uranium. Je ne suis pas en état d'établir la relation qu'il y a entre les deux spécimens, mais je la crois importante et je me propose de l'étudier l'été prochain.

Le filon de mica blanc, d'où proviennent ces échantillons, est situé près du lac Pied-des-Monts, lequel est à 18 milles en arrière de la Murray Bay, dans le comté de Charlevoix, sur la rive nord du Saint-Laurent.

Des échantillons de la matière charbonneuse, mentionnée plus haut, furent essayés par M. M.-L. Hersey, de Montréal, avec les résultats suivants. La structure de cet échantillon est fibreuse irrégulière et contient une petite quantité de mica. C'est un charbon bitumineux ne donnant pas de coke, fournissant une quantité considérable de gaz, qui brûlait avec une flamme jaune brillante. Les matières volatiles (y compris la matière volatile combustible et une petite quantité de vapeur d'eau) sont de 40,185 %, le charbon fixe 52,59 %, les cendres 7,225 %, total 100 %.

Les cendres analysées à part ont donné 2,5 % du charbon d'uranium ce qui par rapport au poids des cendres, fait 35,43 % d'uranium. Il est important de remarquer que la couleur des cendres est vert olive, ceci étant dû à la présence d'oxyde d'uranium.

Dans un autre essai, on ne fit pas brûler le charbon. On le broya finement et la poudre fut traitée par l'acide nitrique bouillant pour dissoudre les composés de l'uranium. Il est intéressant de remarquer qu'on peut extraire directement du charbon, l'uranium au moyen de l'acide nitrique.

LA FABRICATION DU SAVON EN RUSSIE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 129).

D'après des données officielles, le nombre des savonneries était, en Russie, de 558 en 1897, en dehors desquelles il fallait encore compter 27 fabriques faisant du savon comme sous-produit. La production annuelle de ce genre de produit, dans la même année, s'est élevée à 4478 000 pouds. Comme il n'y a pas une forte importation de savons en Russie, on peut évaluer la consommation à 4478 000 pouds par an. Par tête d'habitants, ceci ne fait que 1 livre 1/3, tandis qu'en France on compte 15 livres et aux Etats-Unis 13 1/3 livres. Faisons remarquer que les chiffres donnés pour 1897 sont vraisemblablement plus faibles que la production véritable. Actuellement on peut estimer la production annuelle du savon en Russie à 7 à 8 millions de pouds. La consommation si extraordinairement faible de savon en Russie tient sûrement aux prix de vente élevée de ces sortes de denrées. Les matières premières sont chères et une technique rationnelle fait complètement défaut dans les savonneries. On a pourtant cherché dans ces dernières années à concentrer la fabrication, comme dans les autres pays, sur un grand nombre de fabriques importantes, ce qui rendrait la production plus économique.

L'importation de savons en Russie est, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, extraordinairement peu importante ; voici ce qu'elle a été de 1892 à 1901 :

	Savons cosmétiques Valeur		Autres savons Valeur	
	en pouds	en roubles	en pouds	en roubles
1892	1 928	69 319	9 725	48 060
1893	2 000	74 000	12 000	57 000
1894	2 503	105 707	69 830	207 786
1895	2 506	97 197	248 571	660 000
1896	3 148	124 078	26 021	92 190
1897	2 362	94 590	15 529	83 069
1898	2 925	107 919	12 474	89 006
1899	2 982	118 096	15 783	78 276
1900	2 923	115 746	14 532	68 620
1901	3 218	131 955	13 861	79 091

Parmi les matières premières le suif tient, en Russie, la première place. Pendant que dans la plupart des pays européens les savonneries et stéarineries n'emploient pas moins de la moitié de graisses végétales, en Russie on n'en utilise que 1/8. D'après un calcul approché on aurait consommé en 1897 dans les savonneries et stéarineries de ce pays, 4 200 000 pouds de suif et 600 000 pouds de graisses végétales. La consommation si restreinte de ces dernières s'explique par les droits de douane élevés qui frappent ces produits.

C'est surtout du Coprah que l'on se sert le plus dans les savonneries russes. L'importation de coprah a été dans ces dernières années de :

1900	2 287 000	pouds valant	4 900 000	roubles
1901	2 555 000	»	5 980 000	»
1902	2 903 000	»	7 154 000	»
1er semestre 1903 .	1 386 000	»	3 094 000	»

Pour quelques sortes de savon on utilise également la Colophane. L'importation de ce produit, malgré la présence de forêts en Russie, s'est élevée à :

1892.	865 000 pouds
1893.	1 261 000 »
1894.	1 445 000 »
1895.	1 423 000 »
1896.	1 560 000 »
1897.	1 686 000 »
1898.	1 531 000 »
1899.	1 895 000 »
1900.	1 565 000 »
1901.	1 833 000 »

La colophane sert en dehors des savons à la fabrication de vernis et laques.

La vente de la soude est en Russie presque concentrée en une seule main, de sorte que les prix de ce produit subissent peu de changements.

Le Commerce de la France pendant le 1er semestre de 1904

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. Francs.
Brome	29.400	35.100	140.000
Bromures	6.500	2.300	34.000
Iode brut ou raffiné	18.000	16.000	49.000
Iodures et iodoforme	1.600	1.600	36 000
Phosphore blanc	2.400	7.700	—
Acides acétique	256 700	211.300	—
Acides arsénieux	235.800	311.400	72.000
Acides borique	21.500	22.500	3.000
Acides chlorhydrique	1.010.200	1.260.700	40.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	837.500	1.274.600	425.000
Acides citrique cristallisé	100	200	—
Acides gallique cristallisé	3.100	2.900	17.000
Acides nitrique	1.295.000	1.032.800	246.000
Acides oléique	1.259.600	1.267.200	479.000
Acides oxalique	434.400	465.200	298.000
Acides stéarique	681.800	1.082.700	457.000
Acides sulfurique	6.150.700	6.018.900	245.000
Acides tannique	210.600	148.000	251.000
Acides tartrique	6.500	53 800	2.000
Extrait de châtaignier, etc.	1.501.900	1.179.900	213.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	35.100	30.500	93.000
Oxydes de cobalt pur	5.600	5.200	157.000
Oxydes de cuivre	75.400	100.600	135.000
Oxydes d'étain	25.000	16.900	69.000
Oxydes de fer	543.400	590.000	76.000
Oxydes de plomb	641.900	865.100	252.000
Oxydes d'urane	15.500	13.500	264.000
Oxydes de zinc	1.778.500	1.381.200	678.000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	645.000	329.100	534 000
Ammoniaque (alcali volatil)	263.500	81 800	54 000
Potasse et **Carbonate** de potasse	2.061.800	991.400	927.000
Cendres végétales vives ou lessivées	16.000	20.700	—
Salin de betteraves	1.130.500	1.231.100	170.000
Soude caustique	686.700	519.400	62.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	700	6.600	—
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	1.508.400	1.347.600	28.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	23.800	8.500	1.000
Natron	71.400	57.800	1.000
Bicarbonate de soude	59.700	96.500	10.000
Sels de soude non dénommés	781.200	520.600	52.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	22.610.400	24.892.700	320.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	687.400	139.700	6.000
Sels ammoniacaux bruts	4.668.600	4.924.000	1.246.000
Sels ammoniacaux raffinés	382.100	150.100	326.000
Sels d'étain	14.800	14 600	25.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	132.100	147.900	62.000
Acétate de plomb	9.400	6.900	5.000
Alcool méthylique	806.500	453.500	585.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	80.000	57.700	3.000
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	4.500	3.200	1.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	48.400	50.000	15.000
Borate de chaux	3.559.400	1.549.000	534.000
Carbonates de magnésie	111.800	90.600	61.000
Carbonates de plomb	1.009 100	945.000	426.000
Permanganate de potasse	34.500	59.800	38 000
Chlorures de chaux	361.100	696 200	5.000
Chlorures de potassium	9.290.900	7.203.600	1.559.000
Chromates de plomb	15.000	13.900	15.000
Chromates de potasse et de soude	1.331.900	1.365 300	887 000
Éther acétique et sulfurique	3.400	166.400	2.000
Chloroforme	400	1.100	—
Collodion	13.200	4.100	5.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES
FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. Francs.
Brome	900	200	2.000
Bromures	6.300	6.200	1.000
Iode brut ou raffiné	8.900	6.700	100.000
Iodures et iodoforme	22.500	15.700	190.000
Phosphore blanc	52.200	21.500	115.000
Phosphore rouge	34 300	32.400	218.000
Acides acétique	376.400	310.400	56.000
Acides arsénieux	255.700	37.300	79.000
Acides borique	368.400	280.400	173.000
Acides chlorhydrique	1.173.000	1.008.900	58.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	81.500	109.700	40.000
Acides citrique cristallisé	150.300	59.000	379.000
Acides gallique cristallisé	300	—	1.000
Acides nitrique	489 000	662.300	74.000
Acides oléique	2.654.100	2.485 600	618.000
Acides oxalique	3.600	3.600	1.000
Acides stéarique	1.112.300	1.417.800	512.000
Acides sulfurique	4.101.600	2.632.700	204.000
Acides tannique ou tannin	124.000	92.400	9.000
Acides tartrique	361.200	320.100	884.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs, tannins extraits des végétaux	25.756.600	23.844 400	4.333.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	5.300	23.000	12.000
Oxydes de cobalt pur	4.500	1.600	113.000
Oxydes de cuivre	66.600	27.400	123.000
Oxydes de fer	41 900	45.100	5.000
Oxydes de plomb	1.435.500	1.154.700	83.000
Oxydes de zinc	1.856.100	1.483.600	761.000
Bioxyde de baryum	3.000	3.000	3.000
Ammoniaque (alcali volatil)	61.900	56.800	10.000
Magnésie calcinée	14.500	16.500	16.000
Potasse et **Carbonate** de potasse Angleterre	1.032.200	1.479.700	
Potasse et **Carbonate** de potasse Belgique	3.324.700	3.162.400	
Potasse et **Carbonate** de potasse Autres pays	291.900	184.100	
TOTAUX	4.648.800	4.826.200	1.673.000
Cendres végétales vives ou lessivées	6.600	21.300	—
Salin de betterave	—	505.000	—
Soude caustique	5.498.900	5.594.100	1.217.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	5 797.600	4.330.900	348.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Sel de soude	19.847.600	22.153.000	1.704.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) raffinée, Cristaux de soude	1.279.000	931.500	77.000
Natron	60.900	39.200	2.000
Bicarbonate de soude	218.300	175.700	42.000
Sels de soude non dénommés	711.700	498.400	45.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	78.610.000	91.716.800	1.178.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	14.210.000	16.782.400	344.000
Sels ammoniacaux bruts	1.128.800	786.500	301.000
Sels ammoniacaux raffinés	518.400	323.500	449.000
Sels de cobalt	1.000	300	10.000
Sels d'argent	7.400	1.600	104.000
Sels d'étain	4.900	5.100	8.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	223.700	111.800	10.000
Acétates de cuivre brut	566.800	334.600	584.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	73.000	53.800	99.000
Acétates de cuivre cristallisé	29.900	85.400	54.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	98.600	81.600	2.000
Acétates de soude	29.800	47.500	8.000
Alcool méthylique	15.000	39.000	6.000
Alumine anhydre	262.500	—	110.000
Alun d'ammon. ou de potasse	175.600	159.600	15.000

Importation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Glycèrine	200.100	260.000	53.000
Nitrates de potasse	1.267.200	765.600	637.000
Nitrates de soude, Chili	128.460.400	150.221.500	
Nitrates de soude, Autres pays	29.500	5 933.300	
Totaux	128.489.900	156.154.800	29.553.000
Oxalate de potasse	56.500	57.900	54.000
Silicate de soude ou de potasse	44 000	64.100	4.000
Sulfates d'alumine	789 900	892.400	79.000
Sulfates de cuivre	24.652.600	21.092.900	10.459.000
Sulfates de fer	305.100	24.100	12.000
Sulfates de magnésie calciné	760.300	826.800	47.000
Sulfates de potasse	2.603.400	2.318.000	573.000
Sulfates de soude	2.329.300	1.744.500	33.000
Sulfate et autres sels de quinine	300	200	—
Sulfite et bisulfite de soude	45.800	70.700	5.000
Hyposulfite de soude	28.800	35.400	5.000
Sulfure d'arsenic	82.500	107.400	36.000
Sulfure de mercure en pierres	100	—	2.000
Sulfure de mercure pulvérisé	11.700	10 400	70.000
Tartrates de potasse, Lie de vin	7.173.600	6.051.900	1.577.000
Tartrates de potasse, Tartre brut	1.205.100	1.829.600	1.808.000
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	1.000	24.000	2.000
Tartrates de potasse, Crème de tartre	30.300	35.300	55.000
Prussiates de potasse et de soude	13.300	35.300	17.000
Superphosphates de chaux	46.858.200	41.199.600	2.279.000
Engrais chimiques	31.453.700	42.191.400	1.879.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	16.830.800	16.018.800	1.682.000
Produits dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.316.200	1.161.400	4.046.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	134.300	51.400	734.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	57.800	121.200	574 000 / 222.000
Produits chimiques non dénommés autres	7.547.800	8.001.300	200.000 / 3.367.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Cochenille	86.800	144.800	434.000
Kermès animal	—	—	—
Indigo. Indes anglaises	131.100	92.700	
Indigo. Autres pays	142.500	237.100	
Totaux	27.3600	576.200	2.129.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	100	1.100	—
Cachou en masse	1.862.600	1.458 600	1.069.000
Rocou préparé	99.000	102.100	66.000
Orseille préparée humide en pâte	5.200	—	—
Orseille préparée sèche (Cudbéard ou extraits)	5.400	5.000	8.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	600	6.400	1.000
Extraits … Autres, Noirs	86.400	175.800	65 000
Extraits … Autres, Rouges	18.600	19.300	15.000
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	3.300	2.000	8.000
Teintures … Alizarine artificielle	68.000	76.100	260.000
Teintures … Autres	797.400	788.400	2.596.000
Outremer	75.700	70.300	80.000
Bleu de Prusse	35.500	38.600	86.000

Exportation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	226.300	273.800	66.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	668.000	578.700	207.000
Borate de chaux	22.200	55 600	3.000
Carbonates de magnésie	4.500	2.600	2.000
Carbonates de plomb	1.490.200	1.290.400	94.000
Chlorates de potasse	2.246.000	2.146.400	159.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	738.500	711.300	650.000
Permanganate de potasse	3.200	1 400	3.000
Chlorures de chaux	3.928.000	5.163.100	540.000
Chlorures de magnésium	11.800	7.000	—
Chlorures de potassium	196.500	419.500	12.000
Chromates de plomb	2.500	300	3.000
Chromates de potasse et de soude	10.800	20.900	3.000
Éther acétique et sulfurique	31.100	37.800	42.000
Chloroforme	2.600	3.600	6.000
Collodion	1.500	1 300	1.000
Glycérine	4.663.700	4 484.600	4.056 000
Kermès minéral	124.200	121.300	211.000
Nitrates de potasse	271.000	391.500	129.000
Nitrates de soude	4.117.200	4 046.900	947.000
Oxalate de potasse	3.900	1 600	4.000
Pyrolignites de fer	235.200	233.500	12.000
Pyrolignites de plomb	103.600	89 600	—
Pyrolignites de chaux	9.800	—	2.000
Silicates de soude ou de potasse	174.200	151.200	17.000
Sulfates d'alumine	10.700	17.800	1.000
Sulfates de cuivre	3.410.500	2.340.500	1.072.000
Sulfates de fer	1.422 000	1.726.200	57.000
Sulfates de magnésie calcinée	344.200	334.000	18.000
Sulfates de potasse	187 900	437.800	41.000
Sulfates de soude	8.704.000	9.695.300	360.000
Sulfates de zinc	9.600	2 800	1.000
Sulfate et autres sels de qui-			1.539.000
nine	34.500	21.000	5.000
Hyposulfite de soude	26.400	21.500	8.000
Sulfure de mercure pulvérisé	2.500	7.000	37.000
Tartrates de soude, Lie de vin	174.900	346.300	3.989.000
Tartrates de soude, Tartre brut	2.585.900	2.230.800	4.000
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	2.500	400	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.325.200	1.405.700	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	1.112.400	985.400	
Totaux	2.437.600	2.391.100	4.388.000
Tartrates de soude, Autres	13.900	2.700	4 000
Prussiates de potasse et de soude	454.000	244.500	528.000
Superphosphate de chaux	67.296.700	64.603.500	4.007 000
Engrais chimiques	65.047.700	75.465.400	3.893.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	2.174.500	1.890.400	259.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille. Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	162 700	168.300	283.000
Celluloïd brut	181.200	135.300	1.297.000
Produits chimiques non dénommés à base d'alcool	20.400	14.800	365.000
Produits chimiques non dénommés autres	4.813.300	5.691.000	3.070.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Cochenille	76.000	90.500	380.000
Kermès animal	1.100	500	1.000
Indigo	145.900	170.700	833.000

Importation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Carmins { communs	800	800	4.000
Carmins { fins	100	100	3.000
Vernis. { à l'alcool	7.700	17.000	19.000
Vernis. { à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	671.700	646.600	871.000
Encre { à dessiner en tablettes	800	3.100	8.000
Encre { à écrire ou à imprimer	68.500	77.500	67.000
Noir { d'imprimeur en taille-douce	3.000	4.100	5.000
Noir { d'Espagne et de fumée	618.000	638.600	287.000
Noir { minéral naturel	167.500	162.000	23.000
Crayons { simples en pierres	37.500	37.200	33.000
Crayons { composés à gaine de bois	62.300	58.600	152.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	600	5.000	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	38.800	47.000	71.000
Ocres broyées ou autrement préparées	295.900	284.800	15.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	158.400	129.500	28.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	16.500	12.400	8.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	48.900	48.300	16.000
Talc pulvérisé	1.699.700	1.057.400	81.000
Couleurs { broyées à l'huile	142.100	202.600	26.000
Couleurs { en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	30.700	38.400	6.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	48.800	43.900	201.000
Couleurs non dénommées. Fr.	1.374.400	1.576.800	655.000

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904 francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	37.400	110.000	17.000
Curcuma { en racine	66.000	155.500	11.000
Curcuma { en poudre	1.100	4.300	—
Quercitron	378.500	352.800	45.000
Lichens tinctoriaux	191.000	125.900	61.000
Écorces à tan, moulues ou non. { Belgique	338.800	538.000	
Algérie	1.590.900	1.745.300	
Autres pays	221.800	215.400	
Totaux	2.151.500	2.498.700	235 000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. { Italie	2.123.600	2.148.100	
Autres pays	551.100	282.800	
Totaux	2.674.700	2.430.900	535.000
moulus { Italie	1.010.700	1.690.700	
Autres pays	1.065.300	727.700	
Totaux	2.076.000	2.418.400	455.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues { Turquie	1.636.400	1.199.900	
Autres pays	987.800	921.200	
Totaux	2.624.200	2.121.100	3.058.000

Exportation (Suite).

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	44.400	18.400	47.000
Cachou en masse	226.300	389.500	21.000
Rocou préparé	48.600	31.600	32.000
Orseille préparée { humide en pâte	38.100	16.500	18.000
Orseille préparée { sèche (cudbéard ou extrait)	13.700	4.700	13 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. { Garancine	37.700	149 600	36.000
Autres. { Allemagne	2.913.900	2.964.800	
Belgique	1.210.900	1.105.800	
Angleterre	935.900	1.158.700	
États-Unis	111.500	205.600	
Autres pays	2.747.200	2.542.400	
Totaux	7.919.400	7.977.300	6.003.000
Teintures dérivées du goudron de houille. { Acide picrique	300	800	1.000
Alizarine artificielle	1.900	1.300	—
Autres	498.000	457.500	404.000
Outremer	901.300	776.000	970.000
Bleu de Prusse	35.500	36.700	75.000
Carmins. { communs	5.000	1.200	20.000
Carmins. { fins	1.800	3.200	43.000
Vernis { à l'alcool	79.500	81.100	194.000
Vernis { à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	884.000	755.200	794.000
Encre à écrire ou à imprimer	896.500	760.800	1.393.000
Noir { d'ivoire	400	500	—
Noir { d'imprimeur en taille-douce	1.200	300	2.000
Noir { de fumée	165.700	139.300	75.000
Noir { minéral	21.600	17.100	3.000
Crayons composés à gaine de bois	28.600	31.600	44.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	550.200	436.700	985.000
Ocres broyés ou autrement préparés	13.731.800	11.512.900	821.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	33.600	31.100	25.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	16.200	23.800	5.000
Talc pulvérisé	1.311.800	1.954.700	74.000
Couleurs fines pour tableaux	—	1.700	—
Couleurs { broyées à l'huile	1.519.000	1.560.200	685.000
Couleurs { en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	175.800	156.600	103.000
Couleurs { bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	5.900	3.400	28.000
Couleurs { non dénommées	373.900	333.700	312.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises —	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	9.100	12.400	5.000
Curcuma { en racine	51.700	37.500	6.000
Curcuma { en poudre	3.100	4.000	1.000
Quercitron	1.500	3.000	—
Lichens tinctoriaux	36.800	31.100	12.000
Écorces à tan, moulues ou non { Belgique	4.458.000	4.759.300	
Allemagne	7.991.400	9.518.000	
Suisse	1.963.200	2 230.100	
Autres pays	2 712.900	1.504.700	
Totaux	17.125.500	18.012.100	1.797.000

Importation (Suite).

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs
Libidibi et autres gousses tinctoriales	39.400	255.600	1 000
Safran. Espagne	31.900	32.800	
Safran. Autres pays	400	2.000	
Totaux	32.300	34.800	1.638.000
Autres teintures et tannins	642.600	595.100	70.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES
RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. Espagne	13.651.600	12.463.400	
d'olive. Italie	5.888.000	3.682.600	
d'olive. Algérie	2.641.000	1.028.000	
d'olive. Tunisie	10.636.000	4.461 200	
d'olive. Autres pays	221.500	727.500	
Totaux	33.038.700	22.362.700	16.043 000
de palme. Côte oc. d'Af	4.964.700	6.967.300	
de palme. Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	2.553.000	2.501.700	
de palme. Autres pays	1.468.000	2.789.100	
Totaux	8.985.700	12.258.100	3.410.000
de coco, de toulou-couna, d'illipé et de palmiste	2.832.900	2.000 700	1.097.000
de ricin et de pulghère	5.000	26.300	3.000
de lin	875.500	784.900	144.000
de ravison	10.400	3.900	6.000
de coton	20.091.200	17.159.700	7.488.000
de sésame	18.000	19.900	8.000
d'arachides	56.100	12.900	7 000
de colza	189 800	224.700	2.000
de moutarde	100	—	—
d'œillette	500	1.400	—
de pavot	—	1.300	—
de navette	7.000	7.400	5.000
autres	53 200	114.300	4.000
Huiles fixes aromatisées	100	1.200	1.000
Huiles volatiles et essences — de rose	224.000	398.000	912.000
de géranium rosat	21.100	15.500	902.000
toutes autres	389.100	203.700	6.888.000
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	197.100	182.500	164.000
Gommes pures — d'Europe	13.800	26.000	9 000
exotiques	3 640 200	3.654.000	4 875.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	207.000	359.700	25.000
Goudron végétal	502.400	429.200	225.000
Huile de résine	25.800	14.400	5.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que le pin et de sapin — Scammonée	1.300	600	48.000
Autres	1.174.500	1 471.300	2.308.000
Essences de térébenthine	428.600	400.200	43.000
Baumes. Benjoin	66.100	146.100	126.000
de copahu	23.500	3.600	83.000
autres	64.500	103.500	334.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	111.500	342.300	420.000
Camphre raffiné	476.100	100.800	1.541.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	4 898.100	3.784.800	32.303.000

Exportation (Suite).

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	27.500	22.500	4.000
moulus	31.100	50.600	2.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	371.300	294.400	70.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	60.900	375.700	—
Safran	26.400	26.600	1.478.000
Autres teintures et tannins	373.900	345.600	12.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES
GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Huiles fixes — d'olive	10.289 800	8.639.600	2.248.000
de palme	678.200	564 900	143.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	3.639.700	5.228.200	1 550.000
de ricin et de pulghère	2.018.100	3.015.000	1.231.000
de lin	2.592.200	1.865.000	1.066.000
de ravison	—	—	—
de coton	1.808.900	2.650 800	260.000
de sésamo	7 256.500	7 453.600	3.983.000
d'arachides	4.562.000	3.786.400	2.485.000
de colza	1.390.200	1 422.300	448.000
d'œillette	714.400	640 100	529.000
de pavot	188.000	117.800	122.000
autres	1.076.300	877.600	598.000
Huiles fixes aromatisées	9.700	11.800	107.000
Huiles volatiles ou essences — de rose	161.500	140.900	160.000
de géranium-rosat	9.700	9 900	224.000
autres	364.500	294.700	8.686.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	34.500	30.900	4.000
Gommes pures — d'Europe	18.500	24.800	13.000
exotiques — Angleterre	649 200	428.400	
exotiques — Autres pays	992.400	1.004.000	
Totaux	1.641.600	1.432 400	2.072.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	20 184.400	8.199.100	3.215.000
Goudrons	710.900	909 400	112.000
Huile de résine	68.700	50.200	11.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	—	—	—
autres	436.600	419.700	644.000
Essence de térébenthine	3.640.300	3.534.700	2.767.000
Baumes — Benjoin	62.300	54.500	57.000
de copahu	4.100	1.900	4.000
autres	48.700	50.500	100.000

Importation (Suite).

Marchandises		1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Glu	3.100	300	2.000
	Manne	21.700	21.100	68.000
	Aloès	48.300	32 900	8.000
	Opium	38 300	67.700	132.000
	Jus de réglisse	700.400	638.300	324.000
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux désséchés	300	1.100	1.000
Racines	Guimauveet althéa	400	700	—
	Réglisse	1.388.700	745.000	553.000
	autres	808.900	831.100	2.570 000
Herbes, fleurs et feuilles		650.200	592.900	1.498 000
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	143.500	62.600	133.000
	de quinquina	541.200	579.100	1.015.000
	autres	19.100	10.200	17.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		29.000	45.700	22.000
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	1.500	4.700	—
	Casse et tamarins	155.800	90.800	36.000
	autres	466.000	397.400	1.125.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises		1904.	1903.	1904. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.		1.100.458	886.112	2.641.000
Soufre	non épuré (minerai compris) Qm.	948.670	618.262	9.961.000
	épuré, en canons »	6.626	2.021	66.000
	sublimé »	6.091	1.853	51.000
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre »	35.815.500	35.014.900	
	Belgique »	18.637.800	18.318.000	
	Allemagne »	4.439.400	5.140.600	
	Etats-Unis »	—	35.600	
	Autres pays »	2.264 400	1.952.700	
Totaux Qm.		21.157.100	60.461.800	98.705.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique »	2.703.400	2.457.100	
	Allemagne »	5.412.500	4.578.200	
	Autres pays »	76.900	142.100	
Totaux Qm.		8 192.800	7.177.400	16.774.000
Houille agglomérée	Angleterre »	546.400	449.600	
	Belgique »	2.047.700	2.157.800	
	Allemagne »	134 000	121.000	
	Autres pays »	23.900	259.000	
Totaux Qm		2.752.000	2.987.400	5.327.000
Graphite et plombagine »		16 051	14.722	179.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.		1.110.398	927.314	8.214.000
Bitumes »		80.667	167.307	528.000
Cire minérale ou ozokérite	brute »	501	456	57.000
	raffinée »	2.043	2.210	349.000
Jais »		16	18	11 000
Succin »		15	69	75.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids	Russie »	72	38	
	États-Unis	117.315	212.847	
	Autres pays	466	4	
	Totaux	117.853	212.889	2.500.000
Quantit. imposées au volume	Russie Hect.	748 300	745.500	
	» Qm.	624.831	622.493	
	États-Unis	874.800	1.121.600	
	» Qm.	699.840	897.280	
	Autres pays	48.200	57.800	
	» Qm.	38.560	46.240	
Totaux	Hect.	1.671.300	1.924.900	13.211.000
	Qm.	1.363.231	1.566.013	

Exportation (Suite).

Marchandises		1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Camphre brut	7.500	13.000	8.000
	Camphre raffiné	62.400	14.600	137.000
	Caoutchouc et gutta-percha	3.027.600	2.095.400	16.248.000
	Glu	1.600	24.400	—
	Manne	5.300	7.700	4.000
	Aloès	40.000	11.900	1.000
	Opium	31.900	64.400	5 000
	Jus de réglisse	704.700	527.600	318.000
Racines	Guimauve et althæa	6.900	6.000	4.000
	Réglisse	363.500	376.800	142.000
	autres	711.100	659.900	2.204.000
Herbes, feuilles et fleurs		575.500	693.200	1.179.000
Écorces.	de citron, d'oranges et leurs variétés	80.800	51.600	36.000
	de quinquina	32.600	39.500	58.000
	autres	64.200	42.900	61.000
Lichens		62.100	60.500	47.000
Fruits	Baies de sureau, de myrtilles et d'airelles	14.900	6.100	7.000
	Casse et tamarin	101.200	62.100	7.000
	autres	315.800	344.800	651.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES
HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises		1904.	1903.	1904. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.		817.664	440.012	1.962.000
Soufre.	non épuré, minerai compris. Qm.	71.115	197.774	747.000
	épuré, en canons ou autrement. Qm.	31.821	22.808	431.000
	sublimé, fleur de soufre Qm.	72.613	71.167	1.099.000
Houille crue	Belgique Qm.	3.140.300	2.824.200	
	Italie »	70.000	92 900	
	Suisse »	902 500	955.700	
	Algérie »	44 100	9.300	
	Autres pays »	1.543.600	925.900	
	Provisions de bord, Navires franç. »	4.824.800	4.069.000	
	Provisions de bord, Navires étrang. »	1.257.800	1.637.300	
Totaux		11.783.100	10.514.300	9.475.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique	181.800	112.900	
	Suisse	171.300	201.100	
	Autres pays	228.900	154.400	
Totaux		582.000	468 400	1.057.000
Houille agglomérée	Belgique	400	6.900	
	Suisse	33.600	6.500	
	Italie	—	—	
	Autres pays	217.800	144.600	
	Provisions de bord, Navires franç.	737.400	801 400	
	Provisions de bord, Navires étrang.	20.500	7.400	
Totaux		1.009 700	966 600	635.000
Houille (Cendres de)		78.800	38.400	38.000
Graphite ou plombagine »		2.971	2 872	25.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.		35.521	84.164	260.000
Bitumes »		129.301	151.694	772.000

Importation (Suite).

Marchandises	1904.	1903.	1904. francs.
Huiles raffinées et essences de pétrole et de schiste — Quantités imposées au poids . . . Qm.	62	167	—
— Quantit. imposées au volume. — Russie. Hect.	201.600	128.100	
— États-Unis	214.500	138.100	
— Autres pays.	111.300	43.200	
Totaux	527.400	309.400	6.966.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole. — Russie. Qm	243.588	230.153	
— États-Unis	124.256	148.430	
— Aut. pays.	26.269	22.553	
Totaux	394.113	401.136	4.335 000
Paraffine	4.782	4.336	280.000
Vaseline	161	146	8.000
Or et platine — Minerai . . . . kilogs	2.400	2.200	71.000
— battus en feuilles . . .	149	96	478.000
— tirés ou laminés . . .	122	153	366.000
— filés.	162	354	81.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.	1.679	937	5.289 000
Argent — Minerai.	18.600	26.900	7.000
— battu, tiré, laminé ou filé	877	2.132	70.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm	3.680	2.906	414.000
Aluminium	92	77	29.000
Fer minerai.	8.148.265	9 015.897	11.407.000
Cuivre minerai	46.103	46.813	3.674.000
Plomb minerai.	132.180	96.430	1.823.000
Etain minerai.	6.428	9.020	604.000
Zinc minerai	391.084	241.134	7.805.000
Nickel minerai	137.400	35.962	1.375.000
Mercure natif	1.133	1.220	607.000
Antimoine minerai	2.320	8.943	22.000
Manganèse minerai	561 921	598.070	6.743.000
Cobalt minerai	3	14.532	1.000
Minerais non dénommés . . .	30.308	63.170	258.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises — Guadeloupe.	14.039.000	16.759.000	
— Martinique .	8.338.000	9 298.000	
— Réunion. . .	20.763.000	18.060.000	
— Mayotte. . .	1.031.000	1.017.000	
— Nossi-Bé . .	—	—	
— Autres poss.	25.000	222.000	
Totaux.	44.196 000	45.356.000	5.805.000
Etrangers, de canne . .	202.000	239.000	20.000
Étrangers de betterave. .	2.000	—	—
Vergeoises.	13.000	13.000	—
Sucres raffinés. — candis . . .	140.000	75.000	30.000
— autres . . .	36.000	202.000	1.000
Mélasses — pour la distillation.	2.977.600	2.561.900	—
— autres	98.400	138.600	3.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Engrais organiques — Guano. — Pérou. . .	5.200	2.788.500	
— Autres pays.	486.800	1.515.700	
Totaux	492.000	4.304.200	98.000
autres (non compris les superphosphates de chaux)	22.743.600	20.096.700	2 252.000

Exportation (Suite)

Marchandises	1904. quintaux	1903. quintaux	1904 francs.
Huiles de pétrole et de schiste — brutes.	211	173	2.000
— raffinées et essences. . . Hect.	59 700	63.100	398.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.	93.565	92.693	181.000
Paraffine	1.673	3.714	59.000
Vaseline	543	402	29.000
Or et platine. — battus en feuilles. kilogs	240	89	756.000
— tirés ou laminés . »	169	83	507.000
— filés . . . . »	29	61	15.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs	315	40	992 000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs	3.537	15.025	336.000
Cendres d'orfèvre . . . . . Qm	2 652	2.116	263.000
Aluminium	2.503	2.671	773.000
Fer minerai	5.662.236	3.404.398	5.096.000
Cuivre minerai	26.062	30.855	1.165.000
Plomb minerai.	9.583	8.634	123.000
Étain minerai	5.110	4.610	480.000
Zinc minerai	252.667	285.300	5.037.000
Nickel minerai	19	18	—
Mercure natif	172	45	23.000
Antimoine minerai	3.064	2.524	37.000
Manganèse minerai	2 939	1.762	35.000
Cobalt minerai	419	623	84.000
Minerais non dénommés . . .	9.077	248	3.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Sucres bruts. — des colonies françaises	3.793.000	6.414.000	821.000
— de l'étranger.	5.000	37.000	—
— indigènes — Angleterre . .	43.150.000	22.830.000	
— Autres pays.	4.502 000	11.372.000	
Totaux.	47.652.000	34 202.000	10.007.000
Sucres raffinés. — candi.	213.000	254.000	57.000
— en pains ou agglo-mérés. — Angleterre .	13.650.000	19 088.000	
— Belgique . .	42.000	71.000	
— Italie	24 000	79.000	
— Suisse . . .	6.973.000	7.412.000	
— Turquie . .	5.793.000	3.872.000	
— Maroc . . .	9.918.000	10.314.000	
— Autres pays d'Asie . . .	3.483.000	3.823.000	
— Uruguay . .	665.000	758.000	
— Rép. Argent	428.000	475.000	
— Zone franche	2.320.000	2.176.000	
— Algérie. . .	10.347.000	7.813.000	
— Tunisie. . .	3.451.000	2.581.000	
— Autres pays	4.350.000	4.119.000	
Totaux.	61.444.000	62.581.000	17.196.000
— raffinés imparfaitem.	2.430.000	1.854.000	632 000
— vergeoises	5.326.000	4.381.000	1.278.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Engrais. organiques — Guano	363.000	192.300	73.000
— Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
— Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	15.331.400	16 383 800	1.508.000

Importation (Suite)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Os calcinés à blanc	2.448 000	1.894.100	293.000
Noir d'os (noir animal)	362.200	721.200	80.000
Oreillons	3.290.900	3.919.000	391.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	3.093.000	3.274.800	2.622.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Éponges brutes	295.700	319.000	3.765.000
Éponges préparées	5.600	5.200	281.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	55.400	106.300	895.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	7.800	11.000	225.000
Autres substances	3.500	21.900	3.000

Exportation (Suite)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Os calcinés à blanc	25.500	17.200	2.000
Noir d'os (noir animal)	925.100	645.800	203.000
Oreillons	15.925.100	1.521.300	187.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	306 500	216.500	253.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises	1904. kilog.	1903. kilog.	1904. francs.
Éponges brutes	164.600	141.300	277.000
Éponges préparées	8 800	11.900	635.000
Musc	89	228	35.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	300	200	9.000
Autres substances	37.900	22.800	83.000

BIBLIOGRAPHIE

Abrégé de la Chimie des Parfums ; par JEANCARD (P.), ingénieur des Arts et Manufactures, et SATIE (Conrad), chef de laboratoire de la maison Jancard fils. — Petit in-8. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). — Broché : 2 fr. 50. — Cartonné : 3 fr. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, Paris (6ᵉ).

Voici le sommaire de ce petit volume :

Introduction. — Préface, origine de ce livre. Procédés d'extraction des parfums naturels et tableau les résumant. Classification des parfums et tableau des différentes sortes de parfums.

Iʳᵉ PARTIE : Méthodes d'analyse des huiles essentielles. Détermination des constantes physiques (points de congélation, poids spécifique, pouvoir rotatoire, viscosité, solubilité). Détermination des constantes chimiques (acidité, indice de saponification, indice de saponification après acétylation, teneur en produits solubles dans la soude et le bisulfite de soude). Dosage des fonctions chimiques (acides, éthers, alcools totaux et combinés, alcools primaires, teneur en aldéhydes, en acétones et en phénols). Recherche de différents éléments (azote, chlore, brome, iode, acide cyanhydrique).

Liqueurs titrées : Préparation et Tables.

Tableaux pour le calcul des analyses, valeur de l'indice de saponification en fonction de l'acide sulfurique versé dans l'essai quantitatif de saponification ; valeurs des éthers, des alcools totaux et combinés de formule $C^{20}H^{28}O$ et $C^{10}H^{20}O$ en fonction de l'indice de saponification.

IIᵉ PARTIE : *Constituants.* — Terpènes, généralités

et constantes. Alcools, généralités et constantes. Aldéhydes, généralités et constantes. Acides, généralités et constantes. Cétones, généralités et constantes. Ethers sels, généralités et constantes. Phénols et éthers phénoliques, généralités et constantes. Tableau de la répartition des constituants dans les huiles essentielles.

III[e] Partie : *Essences*. — Les principales essences groupées par ordre alphabétique ; famille et espèce botaniques de la plante ; procédé d'extraction généralement employé ; rendement moyen ; constituants avec leurs teneurs ; constantes physiques et chimiques.

IV[e] Partir : *Baumes, Gommes, Résines*. — Description et composition des principaux baumes, gommes, résines et drogues employés en parfumerie.

Le Propriétaire-Gérant : D[r] G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

LE COMITÉ DE L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE de LYON

a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. J.-B. BALTHAZARD, Président de l'Association, 36, Cours du Midi, LYON.**

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

OCTOBRE 1904

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Infection tuberculeuse primitive par voie intestinale et pulmonaire ; par le Prof. Ribbert.

Expérimentation :

Infection syphilitique de Chimpanzé à Chimpanzé ; par O. Lassar.

Anatomie pathologique :

Régression des carcinomes de la souris sous l'influence des rayons de radium ; par H. Apolant. — Kirikov : Contribution à l'étude des hépatites interstitielles expérimentales par infection générale de l'organisme.

Hématologie :

Précipitine spécifique en cas d'helminthiase bothriocéphalique ; par Isaac et von den Velden.

Thérapeutique :

Nouveau traitement immunisant de la phtisie pulmonaire à l'aide de la tuberculine de la perlière ; par C. Spengler. — Th. Janovski : Les préparations de capsules surrénales dans le traitement des affections œsophagiennes.

Sociétés savantes :

Société de chirurgie ; par le Dr M. Péraire.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 146
Etude sur l'industrie barytique ; par M. Marcel P. S. Guédras 147
La production d'huiles éthérées à Chypre 149
Découverte de gisements de sulfate de soude dans le Golfe de Karabugaz sur la Mer Caspienne 150
Exportations de couleurs de goudrons de houille à Bâle en 1901 150
Production de sel, d'ammoniaque et de sulfate de cuivre en 1901 150
Exportation de couleurs au rouge de fer venant de Perse 150
Commerce des couleurs en Grèce 151
Importation de parfumerie au Siam . . . 151
Production de coca au Pérou 151
Camphre et huile de camphre 151
Gisements d'asphalte de San Valentino . 152
Découverte de dépôts de phosphates dans l'Australie du Sud 153
Commerce du caoutchouc à Zanzibar en 1902 153
Bibliographie 153
L'Océan, ses Lois et ses Problèmes ; par M. J. Thoulet 153
Actualités scientifiques, 1904 ; par Max de Nansouty 154
Chemisch. technische Untersuchungsmethoden ; von Dr Georg Lunge, Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich 154
Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications ; par Ch. Girard, directeur du laboratoire municipal de Paris 154
Les engrais potassiques, leur application rationnelle en agriculture ; par A. Couturier, ingénieur agronome, etc. 155
Les nouveautés mensuelles en photographie ; par les établissements Poulenc frères 155
L'ozone et ses applications industrielles, propriétés physiques, physiologie, production, actions chimique et microbiologique, applications, analyse ; par H. de la Coux, ingénieur chimiste, etc. 155
Petites nouvelles 155
Annonces 155-160

ÉTUDE SUR L'INDUSTRIE BARYTIQUE

Par **M. Marcel P. S. Guédras**

A l'heure actuelle l'industrie chimique qui a tant espéré de la chimie organique revient à la chimie minérale délaissée depuis de trop longues années par les divers savants. L'Allemagne a pris la tête du mouvement et de nombreux techniciens se sont spécialisés comme nous l'avons fait nous-même dans l'industrie barytique. A l'heure actuelle il n'existe pas, en France, d'usine chimique travaillant sur une grande échelle les dérivés barytiques et si on consulte les statistiques et les rapports faits en 1901, à la suite de l'exposition universelle, on constate qu'il n'est fabriqué en France qu'un seul composé de baryum, le bi-oxyde. Trois usines fabriquent le bi-oxyde, leur production est de 875 tonnes alors que la consommation est de 1 600 tonnes, presque le double.

Les produits sur lesquels se sont concentrés les efforts des techniciens allemands sont : le sulfure de baryum, le lithopone, l'hydrate de baryte et le chlorure de baryum.

La matière première pour l'obtention de ces sels est le sulfate de baryte que l'on trouve dans le sol à l'état filonien.

Sulfate de baryte

De tous les composés du baryum, le sulfate de baryte est le sel le plus intéressant, à ce double point de vue qu'il est consommé comme matière première pour la fabrication des autres sels de baryte et que ses propriétés, comme matière dense, imperméable et inaltérable en ont fait un puissant auxiliaire de nombreuses industries.

C'est le Dr J. A. Buisson qui en 1849 eut l'idée d'utiliser les propriétés du sulfate de baryte dans l'industrie et mit en exploitation les filons de barytine qui existaient prés de Lyon, gites épuisées actuellement.

Il importe, dans cette industrie d'obtenir un produit blanc et impalpable. Les gites de barytine français, les plus importants se trouvent dans le Puy-de-Dome, la Lozère, l'Aveyron, l'Ariège et le Var.

Les transactions commerciales relatives à ce produit sont énormes et le prix de vente est basé sur la blancheur et la densité du minerai.

Les statistiques ci-dessous relevées dans les Chambres de commerce et les consulats étrangers donneront une idée de la consommation actuelle du sulfate de baryte.

France

IMPORTATIONS. EXPORTATIONS

Années	Importations	Exportations
	Qtx métr.	Qtx métr.
1901	156 882	5 042
1902	146 870	4 955
1903	143 884	3 980

Allemagne

EXPORTATIONS ANNÉE 1903

Pays destinataires	Schwerspat (sulfate de baryte)	Barytweiss (blanc de baryte)	Totaux
	Tonnes	Tonnes	
Autriche-Hongrie	10 934,5	95	Barytine : 55 752t,7
Belgique	6 016,9	392,1	Sulfate précipité : 2 812t,2
Canada	324,2	—	
France	8 008,1	—	
Grande-Bretagne	14 240,5	494,1	
Hambourg	287,9	—	
Indes Britanniques	382,6	—	
Italie	385,9	394,5	
Pays-Bas	3 954,4	198	
Portugal	366,9	—	
Russie	4 267,0	—	
République Argentine	284,3	167	
Suisse	260,3	158,6	
Suède	293,9	20,5	
Uruguay	239,3	—	
Etats-Unis	4 895,1	814,7	

Italie

EXPORTATIONS. IMPORTATIONS ANNÉE 1902

Pays	Importations	Exportations
	Tonnes	Tonnes
Autriche	67,3	13,7
Allemagne	928,9	—
Angleterre	40,8	—
Belgique	52,9	—
France	10,7	9,0
Hollande	21	—
Suisse	10,7	68,7
Etats-Unis	37,4	—
Totaux	1 169,7	91,4

États-Unis d'Amérique

IMPORTATIONS

Années		Tonnes	Valeur
1901	unmanufactured	2 774,87	$ 6 959
—	manufactured	1 802,05	19 795
1902	unmanufactured	3 741,49	14 453
—	manufactured	3 458,56	35 751
1903	unmanufactured	4 340,46	18 841
—	manufactured	4 375,97	42 644

Autriche-Hongrie

EXPORTATIONS ET IMPORTATIONS

Années	Importations		Exportations	
	Tonnes		Tonnes	
1896	5 334,4		73,9	
1897	4 915,1		8,6	
1898	4 991,7		42,0	
1899	5 356,6		47,9	
1900	5 850,2		16,2	
Pays				
1901 Allemagne	6 202,7		33,0	
1901 Angleterre	1,5		—	
1901 Bulgarie	—		1,8	
1901 Grèce	—		2,7	
1901 Italie	33,5	6 237,7	—	45,2
1901 Roumanie	—		1,6	
1901 Serbie	—		2,9	
1901 Turquie	—		3,5	

Russie

IMPORTATIONS 1900

Blanc fixe : 23 215 pouds

Ces chiffres ne portent que sur le sulfate de baryte en poudre, sauf pour les Etats-Unis où nous avons la sélection établie entre le produit en roche et celui en poudre. Nous aurions aimé avoir le chiffre de la production mondiale, mais dans les pays autres que ceux-ci les produits barytiques sont mentionnés comme produits chimiques non dénommés.

Les principaux centres de production sont :

en Bohême	à	Pzribram
» Hongrie	à	Felsabanya
» Tyrol		
» Sibérie		
» Angleterre		
» Amérique, dans le Connecticut		
» Belgique	à	Fleurus
» Allemagne dans le Hartz		

En Amérique (Etats-Unis) le sulfate de baryte en roche est frappé d'un droit de douane de 0,75 cents par tonne et celui en poudre de £ 5,25.

En France nous ne sommes pas protégés et ce bien à tort car nous expédions en Allemagne des barytes en roche qui reviennent en France en poudre.

Le sulfate de baryte est utilisé dans l'industrie suivant sa couleur. La barytine blanche est recherchée dans la fabrication des couleurs, elle sert à couper les céruses et donne ainsi le pigment connu sous le nom de « blanc de Hambourg ». Le blanc de zinc est lui-même additionné de cette substance afin d'en augmenter la densité. Les Bruns Van Dyck et les pigments de faible densité sont additionnés de baryte afin de les rendre plus stables et d'augmenter leur fixité.

Le glaçage des papiers, l'industrie du papier peint en consomment un fort tonnage.

L'industrie du carton, de l'outremer, du celluloïd, la savonnerie, la fabrication du caoutchouc, la verrerie consomment en grande quantité la barytine.

Nous venons d'examiner rapidement les industries qui emploient le sulfate de baryte à l'état naturel mais si nous envisageons la barytine comme matière première et ce au point de vue essentiellement chimique nous constaterons que c'est le point de départ de la fabrication des composés du baryum.

Le sulfate de baryte étant insoluble il est donc indispensable de le faire passer à l'état de composé soluble, c'est-à-dire, à l'état de sulfure de baryum.

Sulfure de baryum

C'est de l'Allemagne et de la Belgique que nous vient ce produit. La Chemiker Zeitung (1893, p. 1847 et 1894, p. 67) disait-il y a quelques années : « Parmi « les combinaisons barytiques employées dans l'in- « dustrie, il y en a trois dont la consommation s'ac- « croit d'année en année, ce sont : 1° le sulfure de « baryum ; 2° le chlorure de baryum ; 3° le bi-oxyde « de baryum. »

Certes la consommation du sulfure de baryum va en augmentant d'année en année et principalement depuis que la fabrication du lithopone a pris l'extension que nous lui connaissons. Le sulfure de baryum sur la fabrication duquel nous n'avons pas à nous étendre ici, cette étude n'ayant rien de technique mais étant purement commerciale, est obtenu par réduction du sulfate de baryte par le charbon en présence d'une matière agglomérante ; pour l'obtention d'une tonne de sulfure il faut, théoriquement 1370 kilogrammes de sulfate de baryte. La réduction a lieu dans un four à sole.

Le sulfure du commerce titre en moyenne 70 à 75 % BaS et le prix de vente est basé sur le titrage en sulfure.

Il nous a été impossible d'obtenir des documents statistiques sur cet intéressant composé.

Chlorure de baryum

C'est encore l'Allemagne qui est à la tête de la production de ce composé barytique qui occupe une assez grande place dans l'industrie, comme matière première dans l'art de la faïencerie et de la verrerie. L'émaillerie et la fabrication des apprêts en consomment un assez grande quantité. Le chlorure de baryum est obtenu par calcination du sulfate de baryte avec du chlorure de calcium et du charbon. La masse lixiviée est purifiée et mise à cristalliser.

Allemagne

EXPORTATIONS ANNÉE 1902

Pays destinataires	Chlorbaryum (chlorure de baryum)
	Tonnes
Belgique	1 061,4
France	495,5
Grande-Bretagne	118,9
Pays-Bas	1 644,9
Total	3 444,9

L'Allemagne est le seul pays qui donne des documents statistiques sur le chlorure de baryum, les autres puissances le classent parmi les produits non dénommés.

Bi-oxyde de baryum

Le bioxyde de baryum obtenu soit par calcination du nitrate de baryte, soit par double décomposition entre le sulfure de baryum et le peroxyde de sodium (Procédé Georges F. Jaubert), est la matière première pour la fabrication de l'eau oxygenée.

Les usages multiples de l'eau oxygénée comme puissant agent de blanchiment sont assez connus pour avoir à les rappeler ici. Au début de cette notice, j'ai indiqué la production française en bi-oxyde et la consommation annuelle. Les pays producteurs sont l'Angleterre et l'Allemagne.

France

IMPORTATIONS. EXPORTATIONS

Années	Importations	Exportations
	Kilog.	Kilog.
1901	484 100	2 355
1902	642 600	10 407
1903	869 100	7 300

Hydrate de baryte

L'hydrate de baryte obtenu soit avec le sulfure, soit en traitant $BaSO^4$ au four électrique est une base puissante qui possède une grande place parmi les agents chimiques industriels.

La baryte hydratée est employée en sucrerie pour l'extraction du sucre des mélasses.

La savonnerie a abandonné partiellement la chaux pour la saponification des matières grasses et emploie avec succès l'hydrate de baryte.

De nombreuses méthodes d'épuration des eaux reposent sur l'action que possède l'hydrate de baryte sur les sels de chaux (carbonates-sulfates) dont on cherche à débarrasser l'eau avant de l'envoyer aux générateurs de vapeur.

En France une usine seulement produit l'hydrate de baryte, l'Allemagne produit beaucoup d'hydrate et en exporte des quantités.

Lithopone

Nous arrivons à l'un des composés barytiques des plus intéressants. Le lithopone a été fabriqué pour la première fois en Angleterre en 1873 par Thomas Griffith qui l'appelait couleur sanitaire. Perfectionné par les Allemands on ne s'occupa véritablement de ce pigment qu'en 1899.

De nombreuses usines se sont installées, en Allemagne on en compte 15 actuellement, 3 en Autriche, 1 en Belgique et 2 aux Etats-Unis.

Allemagne

EXPORTATIONS ANNÉE 1902

Pays destinataires	Lithopone Tonnes
Belgique	644,3
Autriche-Hongrie	285,9
Hambourg	57,8
France	2 491,9
Grande-Bretagne	3 160,9
Pays-Bas	502,0
Italie	91,1
Russie	102,9
Suède	20,5
Suisse	158,6
Canada	138,6
Etats-Unis	480,3
Danemark	92,9
Australie	66,4
Total	8 623,1

Le lithopone est un mélange de 33 parties de sulfure de zinc avec 67 parties de sulfate de baryte, il est obtenu par double décomposition entre le sulfure de baryum et le sulfate de zinc.

Cette couleur blanche a un pouvoir couvrant sensiblement égal à celui de la céruse, une densité égale et possède un beau brillant. En outre le lithopone possède sur ce dernier une supériorité c'est d'être absolument inoffensif.

Le lithopone chimiquement pur est absolument inaltérable, il prend l'huile tout aussi bien que le blanc de zinc et la céruse en outre est inaltérable aux émanations sulfureuses.

Conclusion

Nous venons de jeter un rapide coup d'œil sur les principaux produits de l'industrie barytique, nous aurions pu nous arrêter plus longuement sur chacun de ces produits mais craignant de nous égarer dans des détails techniques qui n'ont pas place dans une étude commerciale, nous nous sommes strictement limités à faire un travail statistique. Malheureusement il existe une lacune, nous n'avons pu obtenir comme nous le désirions les chiffres d'exportation et d'importation de chaque puissance. De ce court exposé et de l'examen des statistiques, il résulte que l'industrie barytique est dans une période brillante chez nos voisins les allemands qui ont en sorte monopolisé cette industrie. Il est pénible de constater que la France qui possède d'importants gites de barytine ne vienne pas à l'unisson de l'Allemagne prendre la place qu'elle devrait occuper par suite de la richesse de son sol, au point de vue minier, dans cette industrie si florissante.

Villefort (Losère) le 26 juillet 1904.

LA PRODUCTION D'HUILES ÉTHÉRÉES
A CHYPRE

(*Chemische Industrie*, **1903**, 195)

D'après le compte rendu annuel du directeur du service spécial à Chypre on a obtenu dans l'île de Chypre, dans l'année 1901-1902, 1086 livres d'essence de thym contre 615 livres en 1901-1902 et 237 livres en 1899-1900. De la quantité produite en 1901-1902 871 livres 1/2 ont été vendues à Leipzig. Quoique la distillation de cette essence soit une branche nouvelle d'industrie, comme les chiffres ci-dessus le font voir cette exploitation s'est développée et à fait de rapides progrès.

Les fleurs, dont l'essence est retirée par distillation, sont recueillies principalement dans les forêts du fisc ; c'est un bénéfice, variable chaque année, pour la caisse de l'Etat. Cette récolte fournit en même temps du travail à une classe pauvre de la population de l'île.

La plante croît à l'état sauvage parfois, mais surtout dans les forêts. On est en droit de croire que cette exploitation serait rémunératrice pour les différentes régions de l'île.

Depuis 1897 on a obtenu un peu d'essence de rose près de Milikouri. On a établi de nouvelles plantations de roses de Damas dans les villages du district de Marathasa, spécialement pour la distillation. Les localités les plus importantes pour la culture et l'obtention de l'eau de roses sont Podoula et Milikouri. L'année dernière on a fait de grandes plantations de roses de Damas aux environs de Prodromos.

La plante, dont on distille l'essence de Marjolaine, croît en grandes quantités dans les forêts des districts de Kerynia et Paphos.

En dehors de ces trois plantes dont les essences

viennent d'être citées, il y a encore d'autres plantes qui croissent déjà dans l'île ou que l'on pourrait y importer et qui, en raison du climat favorable pourraient servir à la production d'autres essences.

DÉCOUVERTE

DE GISEMENTS DE SULFATE DE SOUDE

DANS LE GOLFE DE KARABUGAZ SUR LA MER CASPIENNE

(*Chemische Industrie*, **1903**, 41)

Le Journal de l'Industrie et du Commerce de Saint-Pétersbourg a publié ce qui suit :

« Le Ministère de l'Agriculture a envoyé des missions en 1897 et 1898 pour étudier scientifiquement les eaux de Karabugaz ; les résultats obtenus ont fait l'objet d'un rapport. Il en résulte qu'il y a là une région d'une importance considérable au point de vue du développement de l'industrie russe. On a trouvé un dépôt de sel de Glauber dont la puissance est telle qu'il n'y a aucun autre à lui comparer dans le monde. Sur une surface de 3 000 verses carrées il y a une couche de cinq mètres de profondeur au moins et cette épaisseur s'augmente de 1 centimètre par an. Il n'y a aucun doute, comme le disait à ce sujet le Professeur Mendeleef, qu'une industrie chimique importante ne puisse se développer dans ces parages ; la Russie est appelée à être fournisseur de soude pour l'étranger. L'exploitation ne peut se faire attendre plus longtemps, aussi le Ministère de l'Agriculture a-t-il fait des morcellements pour l'exploitation. Il y a déjà un grand nombre d'acheteurs et déjà des contrats ont été passés avec plusieurs d'entre eux. »

EXPORTATIONS DE COULEURS

DE GOUDRONS DE HOUILLE A BALE

EN 1901

(*Chemische Industrie*, **1903**, 42)

Le consul impérial d'Allemagne à Zurich a envoyé un rapport concernant les quatre dernières années et ayant trait aux trois industries principales bâloises : Rouennerie, Soie, Couleurs de goudron de houille. On voit que les exportations des couleurs de houille sont tombées de 16,9 millions de francs en 1898 à 16,4 millions en 1899, 15,3 millions en 1900 et 14,8 millions en 1901. Les principaux clients de Bâle étaient en 1901 : les Etats-Unis d'Amérique achetant pour 3,5 millions en 1901 contre 3,7 millions en 1900 ; l'Allemagne avec 2,7 millions de francs pour les deux années ; l'Angleterre avec 2,1 millions et 2 millions ; l'Italie avec 1,3 et 1 millions, la France et les Indes Anglaises avec 1,2 et 1 millions.

PRODUCTION

DE SEL, D'AMMONIAQUE

ET DE SULFATE DE CUIVRE EN 1901

(*Chemische Industrie*, **1903**, 42)

La production du sel en 1901, en Espagne, s'est élevée à 508 494 520 livres et a surpassé celle de l'année précédente d'environ 35 %. La plus grande partie du sel produit sert à l'exportation, principalement vers La Plata et Terre-Neuve. L'exportation totale a été de 434 102 580 livres, ce qui fait 50 % de plus qu'en 1900. Sur place il y avait, au 1er janvier 1902, 1 278 654 920 livres de sel, soit 74 394 040 de plus que dans la période correspondante de 1900. Les prix ont à souffrir de la concurrence sur le marché.

L'industrie de l'ammoniaque est en développement ; en 1901 les usines à gaz de Cadix produisirent 50 tonnes d'ammoniaque et 80 tonnes de sulfate d'ammoniaque. L'ammoniaque est employée sur une vaste échelle pour la préparation préliminaire des fûts de Xérès, tandis que le sulfate est vendu aux sucreries. L'Espagne contient comparativement beaucoup d'usines à gaz mais peu de ces usines relativement tirent parti de leurs eaux ammoniacales ce qu'il faut attribuer aux difficultés des transports et au manque d'acide sulfurique. De là il s'en suit qu'il n'y a que le dixième de la production dont on tire parti, le reste de l'alimentation en ces produits est importé d'Allemagne ou de Grande-Bretagne.

L'exportation de sulfate de cuivre en 1901 était voisine de 2 000 tonnes qui sont allées en France et en Algérie ; la production pour la consommation intérieure était de 4 000 tonnes.

EXPORTATION

DE COULEURS AU ROUGE DE FER

VENANT DE PERSE

(*Chemische Industrie*, **1903**, 42)

Parmi les articles persans d'exportation qui parviennent au marché allemand se trouvent les rouges d'oxyde de fer. Il y a deux qualités de cette couleur, une brun-rouge et une jaune-rouge ; cette dernière vient d'Ormuz et son prix est plus élevé que celle de l'île de Ben Mesa. Cette dernière est, du côté persan, abandonnée pour 20 ans à Hassan Ben Someya à Linga et à Haji Ali Dôbasch depuis 1899, moyennant une rente annnelle de 300 dollars.

Le rapport du vice-consulat à Buschär indique que pendant les quatre dernières années écoulées on a fait deux envois directs à Londres, un de 600 tonnes l'année dernière et un de 700 tonnes il y a quatre ans.

De grandes quantités sont envoyées par vapeurs et par voiliers à Calcutta. L'an dernier un vapeur en emporta 2 000 tonnes à Bombay pour les réexpédier par Calcutta sur Londres.

Un autre navire de la *Bombay Persia St. N. C°* en a emmené 600 tonnes à Calcutta. Une grande partie de ces chargements se fait en vrac car les chargements se font sur le point le plus rapproché de la côte.

Le prix de la tonne à Londres est de 55 shillings.

COMMERCE DES COULEURS
EN GRÈCE

(*Chemische Industrie*, **1903**, 42)

Comme le fait savoir le rapport du consul des Pays-Bas à Athènes, l'importation des couleurs, vernis et huiles de lin en Grèce est généralement entre les mains d'importants commerçants qui ont des commissionnaires.

En ce qui concerne l'huile de lin les prix de 1901 ont amené des troubles dans les affaires ; les commerçants n'ont pas voulu payer les prix alors très élevés, de sorte que le marché s'est trouvé privé de cet article.

IMPORTATION DE PARFUMERIE
AU SIAM

(*Chemische Industrie*. **1903**, 307)

L'importation de cet article n'est pas insignifiante car les classes aisées de la population sont de grands amateurs de parfumerie. En 1903 elle s'élevait à 166 129 Tikals et se répartissait ainsi comme pays d'origine : Singapore 48 399, Hong-Kong 4 978, Grande-Bretagne 46 545, Allemagne 29 734, Belgique 1 106, France 22 916, Suisse 4 497, Italie 3 729, Autriche 2 284, Indes 1 538 et Japon 403 (évaluation en tikals).

Dans ces chiffres ne figure qu'une partie de l'importation pour Décembre car la statistique n'est pas complète pour ce mois.

Ces renseignements proviennent du ministre impérial à Bangkok.

PRODUCTION DE COCA
AU PÉROU

(*Chemische Industrie*, **1904**, 206)

La production de cocaïne au Pérou s'est développée notablement depuis quelques années. Les fabriques qui préparent la cocaïne sont situées dans divers départements. Il y en a une à Cajamarca sur le territoire de Marcamachay ; deux fabriques sont installées dans le département de La libertad. Dans le département de Hauanaco on en compte 12, y compris celles de Pozuzo. Dans la Montanâ de Huanta il y a encore une fabrique à laquelle s'ajoutent deux à Cuzco, 2 à Lima et une au Callao.

La production en 1901 a surpassé 10700 kilogrammes ce qui représente un traitement de 1 500 tonnes de feuilles de coca. L'exportation des feuilles pour la préparation des vins et médicaments a été de 620 tonnes. On peut évaluer la production totale des feuilles à 2100 tonnes, en dehors de la quantité qui peut être consommée par les indigènes dans le pays. La cocaïne exportée du Pérou n'est pas chimiquement pure, elle renferme 1 1/2 à 2 % d'impuretés. Le marché le plus important est Hambourg dont l'importance augmente continuellement. Le produit est purifié dans ce dernier port et revendu.

On a exporté :

En 1897 . .	494 000 kil. de feuilles	4 200 kil. de cocaïne
» 1898 . .	408 000 »	4 350 »
» 1899 . .	312 000 »	4 500 »
» 1900 . .	566 000 »	7 750 »
» 1901 . .	660 000 »	10 688 »

CAMPHRE ET HUILE DE CAMPHRE

(*Journal of the Society of Chemical industry*, **1904**, p. 163)

La nouvelle loi japonaise, réglant le monopole du camphre et de l'huile de camphre fabriqués à Formose et au Japon, vient d'être publiée dans le *Deutsches Handels-Archiv*. 1904. Voici le texte publié :

Monopole du camphre brut et de l'huile de camphre

(*Gazette japonaise*, 17 juin 1903)

Art. 1. — Le gouvernement a le droit de monopole sur le camphre brut et sur l'huile de camphre.

Art. 2. — Quiconque produit du camphre ou de l'huile de camphre doit remettre au gouvernement le camphre brut et l'huile de camphre.

L'époque et le lieu de la remise sont fixés par le gouvernement.

Art. 3. — Le gouvernement paie une indemnité pour le camphre brut et l'huile de camphre qui lui sont remis. Le montant de l'indemnité est fixé par le gouvernement et doit être publié d'avance.

Art. 4. — Etant donné qu'il n'est pas question de camphre et d'huile de camphre vendu par le gouvernement, personne n'est autorisé à avoir en sa possession, à tenir, à hypothéquer ou à employer ces matières ; ni de les exporter à l'étranger, ou du vieux Japon à l'île Formose ou *vice versa*.

Toutefois ceci ne s'applique pas à la possession du propriétaire antérieur à la remise au gouvernement, ou si cette remise a été retardée par des motifs valables.

Art. 5. — Le camphre et l'huile de camphre ne peuvent être expédiés ou exportés que par les ports désignés par le gouvernement pour aller du vieux Japon à Formose ou *vice-versa*.

Art. 6. — Quiconque désire fabriquer du camphre brut ou de l'huile de camphre, ou purifier le camphre brut, doit désigner l'emplacement où il est produit, le nombre des fourneaux, l'estimation du poids et de la production annuelle, ainsi que la date du commen-

cement de la fabrication et demander l'autorisation pour commencer.

Si on désire modifier l'un quelconque des points désignés dans ce paragraphe pour lequel on a obtenu une permission ou si on veut cesser la fabrication, on ne peut le faire sans autorisation.

Art. 7. — Quand une personne a pris une fabrique de camphre ou d'huile de camphre par droit de succession, elle doit en donner avis au gouvernement.

Quand une personne prend la suite d'une manufacture de camphre autrement que par droit de succession, elle doit en demander l'autorisation au gouvernement.

Art. 8. — Aucune personne fabricant du camphre brut et de l'huile de camphre n'est autorisée à s'occuper en même temps de la purification du camphre.

Art. 9. — Le gouvernement a le droit de limiter la production d'huile de camphre et de camphre d'après la demande et d'après la quantité en magasin.

Art. 10. — Quand une personne à qui il a été accordé l'autorisation de fabriquer du camphre ou de l'huile de camphre agit contrairement aux prescriptions de la présente loi ou aux règlements établis suivant cette loi ou ne remplit pas les conditions imposées, le gouvernement a le droit de retirer l'autorisation qui a été accordée.

Quand la situation dans les districts des Sauvages le nécessite pour le maintien du bon ordre, le gouvernement peut suspendre temporairement l'autorisation de fabriquer du camphre ou de l'huile de camphre ou même retirer la permission.

Art. 11. — Le producteurs de camphre et d'huile de camphre doivent, d'après les règlements, mentionner dans leurs livres d'affaires tout ce qui concerne la fabrication.

Art. 12. — Les fonctionnaires compétents ont le droit d'examiner tous les livres d'affaires relatifs à la production du camphre et de l'huile de camphe, et où il y a du camphre, et où ils supposent qu'il peut y en avoir fabriqué ou emmagasiné, et de prendre toutes les mesures nécessaires pour assurer le contrôle.

Art. 13. — Le camphre et l'huile de camphre sont vendus à prix fixe mais là où c'est nécessaire la vente a lieu aux enchères.

Art. 14. — Le camphre brut ou l'huile de camphre qui n'ont pas été vendus par le gouvernement sont saisissables quand on les trouve en possession d'une personne qui les détient inconsciemment par infraction à la présente loi.

Dans ce cas une indemnité est payée par le gouvernement en vertu de l'article 3, à moins qu'il ne soit question de camphre ou d'huile de camphre ayant été mêlés à d'autres substances.

Art. de 15 à 23 (articles concernant les pénalités).

Art. 24. — En ce qui concerne les règlements nécessités par la présente loi, le gouverneur général de Formose est chargé de les établir et décide dans cette île tout ce qui (dans le vieux Japon) est du ressort du ministre compétent.

ARTICLES ADDITIONNELS

Art. 25. — Cette loi entre en vigueur à partir du 1er octobre 1903.

Les règlements concernant le monopole du camphre et de l'huile de camphre à Formose ainsi que celui concernant leur fabrication sont abrogés (1).

Art. 26. — Le camphre brut et l'huile de camphre qui, quand la présente loi viendra en vigueur, sont la propriété des producteurs ou des commerçants de camphre et d'huile de camphre, doivent conformément à la présente loi, être remis au gouvernement suivant les règlements qui seront publiés dans la suite.

Art. 27. — Les conditions de la présente loi ne s'appliquent pas au camphre brut ni à l'huile de camphre qui, au moment où cette loi viendra en vigueur, sont la propriété de personnes autres que les producteurs ou commerçants de camphre et d'huile de camphre.

Art. 28. — Quiconque, au moment où cette loi entre en vigueur, fabrique du camphre ou de l'huile de camphre doit demander l'autorisation (de continuer) avant le 1er novembre 1903. Jusqu'à cette date il peut continuer sa fabrication comme précédemment.

Art. 29. — Quiconque a obtenu la permission conformément aux règlements relatifs à la production à Formose, de camphre et de l'huile de camphre, sera considéré, jusqu'à l'expiration de sa permission, comme l'ayant obtenu conformément à la présente loi.

GISEMENTS D'ASPHALTE
DE SAN VALENTINO (ITALIE)

(*The Engineering and Mining journal*, **1904**, p. 607)

Les gisements d'asphalte de San Valentino sont situés dans la province de Chieti, à environ 30 kilomètres du port de Pescara, sur l'Adriatique. Le pays d'alentour est montagneux et forme la pointe nord de l'éperon de la chaîne des Abruzzes. C'est un tertiaire principalement composé de conglomérat, argile, marne, calcaire. On trouve l'asphalte imprégnant le calcaire dans une certaine zone qui a une superficie de 50 kilomètres carrés. En général les gisements sont près de la surface du sol et suivent en inclinaison et en direction la stratification environnante. L'épaisseur des zones imprégnées varie de 10 mètres à 40 mètres, donnant une moyenne de 30 mètres. Les sondages opérés jusqu'à présent ont montré que ce gisement était un des plus grands connus. Comme le produit est de première qualité, il semble que ces gisements sont destinés à avoir une grande valeur commerciale.

Le travail a lieu dans le calcaire à trois étages. Le premier est représenté par les mines de San Spirito, le second par celles d'Acquafredda et de Fonticelli e

(1) *Deutsches Handels Archiv.*, 1899, I, p. 840 et 841.

le troisième par les mines de San Giorgio, Cusano et Piano del Monaci. La roche extraite des différents étages varie un peu comme caractère et est employée à des usages différents.

Les mines de San Spirito se trouvent dans une petite vallée à environ 1 200 mètres au-dessus du niveau de la mer. Le gisement a de 10 à 20 mètres d'épaisseur et est exploité au moyen de galeries. Les matières sont transportées sur des mules jusqu'au tramway, à 16 kilomètres. La roche contient 10 °/₀ de bitume.

Les mines d'Acquafredda, situées à 800 mètres au-dessus du niveau de la mer, donnent une calcite cristalline poreuse et contenant 12 °/₀ de bitume. Elles occupent une grande surface et sont exploitées par tranchées et galeries. Le gisement atteint 50 mètres d'épaisseur. Tout le produit est traité dans des cornues en fer pour obtenir le bitume qui est d'une excellente qualité.

Les mines de San Grégorio, qui sont exploitées en ce moment sur une très vaste échelle, sont reliées aux usines de Sans Valentino par un tramway de 6 kilomètres. Le gisement a une épaisseur de 30 à 40 mètres et a été reconnu sur une surface de 50 acres. L'exploitation se fait comme dans une tranchée à ciel ouvert et par un puits de 150 mètres de profondeur. La roche fournit une moyenne de 16 °/₀ de bitume.

Les mines de Susano, Piano del Monaci et Fonticelli ont le même caractère général qne celles que nous venons de décrire. La roche qu'on en extrait donne environ 10 °/₀ de bitume.

Il y a aux usines de San Valentino deux moulins à broyer capables chacun de fournir 4 tonnes d'asphalte broyé par heure. Les chaudières pour fondre le bitume, au nombre de six, peuvent fournir 80 tonnes par jour. La partie de l'usine affectée au raffinage possède six chaudières et trois cornues chacune d'une capacité de 4 tonnes et produisant de 50 à 120 tonnes par mois de goudron et de bitume raffiné. La force motrice est formée par une station électrique sur la rivière Lavigo à environ 2 milles de distance. La production des usines, y compris l'asphalte broyé, le mastic, les blocs d'asphalte, le goudron, le bitume, etc, fut en 1902 d'environ 11000 tonnes métriques.

DÉCOUVERTE
DE DÉPOTS DE PHOSPHATES DANS L'AUSTRALIE DU SUD

(*Chemische Industrie*, **1904**, 134).

De nouveaux gisements ont été découverts dans la péninsule d'York. D'après les recherches faites par le gouvernement, les gisements de phosphate de cette localité sont formés de produits analogues à ceux de Clinton, Bright et Belvidere.

L'analyse des échantillons a donné une teneur en phosphate de 82,95 ; 74,8 ; 72,36 et 70,07 °/₀. Dans d'autres échantillons renfermant du phosphate d'alumine on a trouvé 13 — 22,4 °/₀ d'acide phosphorique.

On tient comme invraisemblable que des recherches ultérieures dans cette région aient été effectuées pour découvrir des gites de phosphates de grande étendue car la région montre par places du calcaire cambrien.

COMMERCE DU CAOUTCHOUC
A ZANZIBAR EN 1902

(*Chemische Industrie*, **1904**, 134).

Le commerce du caoutchouc de Zanzibar a, comme dans le courant de l'année précédente, subi une augmentation. On a apporté des pays suivants :

	En Livres			En Roupies		
	1900	**1901**	**1902**	**1900**	**1901**	**1902**
Afrique orientale allemande . . .	157 821	198 128	252 517	303 940	355 356	420 805
Afrique orientale anglaise . . .	26 670	11 871	8 198	45 644	16 004	10 059
Afrique orientale portugaise . . .	6 029	13 475	26 438	11 135	23 577	34 510

dont on a exporté sur :

Hambourg . . .	90 703	176 589	218 888	179 275	276 706	352 614
Londres	99 608	42 899	75 997	75 997	79 334	125 636

Le meilleur caoutchouc est le Caoutchouc de Donde, on le paie de 29 à 30 dollars, Immédiatement après viennent les caoutchouc de Nguru près Bagamoyo qui valent de 26,75 à 27,5 dollars, celui de Urasamu près Daressalam à 27 et 28,5 dollars, celui de Lindi à 25,5 à 26 dollars, celui de Tanga 20,25-23 dollars et celui des possessions anglaises, de Frasilah, à 20,25-25 dollars. En 1903 les prix ont augmenté, principalement pour le caoutchouc de Tanga qui a atteint jusqu'à 30 dollars.

BIBLIOGRAPHIE

L'Océan, ses Lois et ses Problèmes ; par M. J. Thoulet. — Un volume grand in-8°, illustré de 12 gravures hors texte, broché, 12 fr. (Hachette et Cie, Paris.

L'océanographie commence enfin à provoquer dans le public français l'intérêt auquel il semblait que cette science eût droit depuis longtemps chez nous ; car c'est à des savants français qu'elle doit quelques-uns de ses plus notables progrès.

Le beau livre de M. Thoulet contribuera sans aucun doute à éveiller encore en sa faveur de nouvelles vocations, autant qu'à satisfaire d'ardentes curiosités.

Toutes les questions qui se peuvent poser à propos de l'Océan, de la nature et du relief de son sol, de la composition chimique de ses eaux, de la distribution de la température dans ses profondeurs, de la faune qui les anime, des courants qui les sillonnent, sont ici, non pas nécessairement résolus, mais exposés avec une clarté magistrale. Et comme il s'agit d'une science qui se fait, l'histoire de chacun des problèmes

qui sont passés en revue en précède toujours l'étude théorique.

L'ouvrage de M. Thoulet est un effort tout à fait heureux pour communiquer à un public étendu, dans un tableau d'ensemble, les résultats positifs de recherches ordonnées suivant une discipline hautement scientifique.

Actualités scientifiques, 1904; par Max de Nansouty. — Un vol. in-18. — Schleicher frères et Cie, éditeurs, 15, rue des Saints-Pères, Paris. — Prix : 3 fr. 50.

Ce n'est point faire un éloge banal du livre de M. Max de Nansouty que de dire qu'il répond parfaitement à son titre : *Actualités scientifiques*. Malgré le progrès si rapide de la science, l'aimable et consciencieux vulgarisateur semble n'avoir rien omis de ce qui s'est produit dans la dernière période, en physique, en chimie, dans les applications de l'électricité, en mécanique, en hygiène, en météorologie. Il a donné leurs places aux deux passionnants sports actuels, l'automobilisme et l'aérostation. Tout cela est traité suivant la méthode qui a valu à l'auteur tant de succès mérités d'une façon tout à la fois parfaitement précise au point de vue scientifique, et tout à fait attrayante au point de vue littéraire.

Chacun veut, à notre époque, être mis au courant de ces incessants progrès qui sortent chaque jour des laboratoires de nos savants, radium, télégraphie sans fil, électrolyse, catalyse, ozonisation, fixation de l'azote, merveilleuses révélations, utiles travaux dont profitera l'avenir. Mais, en général, on n'a pas suffisamment le temps pour cela, de lire des traités et de méditer des formules. Les *Actualités scientifiques* de M. Max de Nansouty y pourvoient. Le lecteur s'y instruit complètement de ce qui est essentiel sur chaque sujet : il s'en instruit non seulement sans peine, mais encore avec plaisir, car une belle découverte décrite simplement, en bon français, et d'une façon concise, double le charme, chacun en conviendra.

Chemisch, technische Untersuchungsmethoden, von Dr Georg Lunge, professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich. — Tome I, 20 m. Julius Springer, éditeur, Berlin, 1904.

L'ouvrage sera complet en trois volumes. Le premier qui paraît aujourd'hui est rédigé dans ses diverses parties par les spécialistes les plus compétents.

Ce volume de 953 pages avec un index de 49 pages de tables contient 180 figures dans le texte.

Voici le résumé des divers chapitres :

Les généralités sont rédigées par le prof. G. Lunge. L'analyse technique de gaz et des combustibles par le prof. Ferd. Fischer de Göttingen.

Le chapitre qui traite de la fabrication des acides sulfureux, azotique, sulfurique est dû au professeur Lunge.

Ceux consacrés à la fabrication de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude, à la fabrication de la soude, à l'industrie du chlore sont du prof. Lunge. Les sels de potasse sont du Dr L. Tietjens, chimiste en chef à Léopoldshalle. Les combinaisons du cyanogène du Dr Frendenberg.

L'analyse de l'argile de Ph. Kreiling.

L'essai des poteries de K. Dümmler. Les préparations alumineuses du prof. Lunge. Le verre a été rédigé par le professeur E. Adam de Vienne. L'industrie des mortiers par le prof. Carl Schöch de Berlin.

Les eaux potables et industrielles par le professeur Winkler de Budapest.

L'essai des eaux pour la corrosion des chaudières et les emplois techniques par le prof. Lunge. Les eaux résiduelles par le Dr E. Haselhoff. Le sol par le Dr Hoschoff. L'air par le Dr Lehmann.

Inutile de dire que les méthodes les plus récentes se trouvent indiquées dans cet ouvrage.

Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications, par Ch. Girard, directeur du laboratoire municipal de Paris, avec la collaboration de MM. Sanglé-Ferrière et de Brévans, sous-chefs du laboratoire municipal, Truchon, V. Genin, Pons, de Raczkowski, Leys, Froidevaux, Cuniasse et Lafaye, chimistes au laboratoire municipal, 2e édition, revue et très augmentée. 1 fort volume in-8 de 872 pages avec figures. Broché 25 francs, cartonné 26,50 fr. (Veuve Ch. Dunod, éditeur, 49, quai des Grands-Augustins, Paris VIe).

Le succès obtenu par la première édition de cet important ouvrage a engagé l'éditeur à en publier une nouvelle très augmentée ; le nouveau volume contient, en effet, près de 200 pages de plus que le précédent.

Cette nouvelle édition comprend intégralement l'ancien texte, c'est-à-dire les articles de MM. Bordas, Saglier, Ladan-Bockairy, Robin et P. Girard, qui ont conservé leur intérêt pratique. Ils ont été complétés par des parties supplémentaires, dans lesquelles les nouvelles méthodes d'analyses et de recherches, usitées depuis peu au Laboratoire, ont été décrites avec le plus grand soin et qui feront connaître aux chimistes et aux pharmaciens les dernières nouveautés scientifiques se rapportant à l'analyse des matières alimentaires.

Certains articles additionnels, l'eau, le lait, les conserves, etc., renferment des indications nouvelles des plus intéressantes ; d'autres articles, tels que la saccharimétrie, l'analyse des sucres et des substances sucrées sont entièrement nouveaux. Très clairement exposées, les méthodes qui y sont décrites permettent au chimiste, à l'aide de tables et de nombreux exemples, de comprendre avec la plus grande facilité les calculs un peu complexes qui comportent ces recherches délicates.

L'ouvrage traite successivement des eaux potables, du vin, de la bière, du cidre, du vinaigre, des alcools et spiritueux, du lait, du beurre, des fromages, des huiles, des viandes, des céréales, des farines, du pain, des pâtes alimentaires, de la pâtisserie, du café, de la chicorée, du thé, du maté, de la coca, du cacao et du chocolat, des sucres, de la saccharimétrie, des

matières sucrées, des conserves alimentaires, des épices et aromates, des couleurs employées dans les matières alimentaires, de l'étamage, des jouets, etc.

Indépendamment de l'analyse chimique proprement dite, les parties bactériologiques et bibliographiques ont été largement traitées dans les articles additionnels; leur réunion avec les anciens articles constitue un ouvrage indispensable à toute personne s'intéressant à l'hygiène alimentaire.

Les engrais potassiques, leur application rationnelle en Agriculture, par A. Couturier, ingénieur agronome, directeur du Bureau d'études sur les engrais, In-8°, 90 p., nomb. fig, Franco : 75 cent. Librairie scientifique, 4, rue Antoine-Dubois, Paris.

L'auteur cite, dans sa préface, la phrase de l'éminent agronome, M. Garola : *Dans bien des contrées que l'habitude fait considérer comme assez riches en potasse, il existe des sols, plus nombreex qu'on ne le croit, où ils peuvent jouer un rôle important.*

L'application des engrais potassiques est étudiée successivement pour *toutes les cultures* : Céréales, prairies, plantes racines et industrielles, tabac, vigne, arbres fruitiers et légumes.

Ces formules et renseignements *pratiques* sont précédés d'une description des mines et usines de sels potassiques de Stassfurt.

Près de cent photographies éclairent le texte, nous faisant assister à l'extraction dans les mines, à la fabrication des engrais, et nous montrent les résultats obtenus dans les diverses parties de la France par l'application rationnelle des sels potassiques.

Les nouveautés mensuelles en photographie, par les établissements Poulenc frères, 19, rue du Quatre-Septembre, Paris.

Le n° 6 de juin 1904 contient une notice sur le *virage des papiers au platine.*

L'ozone et ses applications industrielles, propriétés physiques, physiologie, production Actions chimique et microbiologique, applications, analyse, par H. de la Coux, ingénieur chimiste, inspecteur de l'enseignement technique au minisètre du commerce, expert près le conseil de préfecture de la Seine, lauréat de la société d'encouragement pour l'industrie nationale, etc., etc. Un volume grand in-8° de 557 pages, avec 159 figures. Broché 15 francs; cartonné 16 fr. 50.

Après avoir bien fait connaître l'ozone, son rôle physiologique et thérapeutique, il a étudié un ouvrage important sur l'ozone et ses applications industrielles en s'arrêtant particulièrement aux considérations qui influent sur le rendement, au point de vue économique. Les nouveaux générateurs industriels d'ozone ont été aussi sérieusement examinés.

Des actions remarquables au point de vue chimique sont exercées par l'ozone; certaines d'entre elles sont utilisées dans la préparation de produits particuliers, l'auteur nous les fait connaître.

Sur les microbes, l'ozone agit énergiquement, la stérilisation de l'eau, de l'air et des matières diverses en sont la conséquence, chacun de ces sujets a été l'objet d'un développement spécial où l'on trouve une étude complète des procédés et des installations de stérilisation des eaux.

C'est ensuite un examen approfondi de l'emploi de l'ozone dans le traitement des eaux-de-vie; des spiritueux, des vins, dans la fabrication du vinaigre, en brasserie, en cidrerie, en distillerie et en sucrerie, où toutes ces questions sont traitées dans autant de chapitres.

Le blanchiment des fibres textiles, tissus, pâtes à papier, pailles, cires, os, plumes, est longuement décrit, de même que l'emploi de l'ozone en amidonnerie, en féculerie et dans les fabriques de dextrines.

Après avoir passé en revue l'usage de l'ozone dans

les fabriques d'huiles, de graisses, de savons, de vernis, de laques et de dégras, il est fait une étude détaillée de l'ozone dans la préparation des parfums et des matières colorantes et en teinturerie.

L'auteur a examiné ensuite l'action de l'ozone en sériculture, dans le vieillissement des bois, en blanchisserie, dans la désinfection et la stérilisation du linge et des tissus, en photographie et dans d'autres applications. Enfin l'analyse, a été complètement traitée au point de vue qualitatif et quantitatif.

PETITES NOUVELLES

Ecole Spéciale de Travaux Publics

La rentrée des Cours de l'Externat de l'Ecole spéciale de Travaux Publics est fixée au lundi 10 octobre. Les examens d'admission auront lieu du 3 au 8 octobre.

La nouvelle Ecole d'application d'Arcueil, la première de ce genre en France, sera mise en service dès la rentrée.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

DIRECTEUR D'USINE, ingénieur-chimiste possédant les meilleures références, cherche situation analogue et d'avenir.

S'adresser aux Bureaux du Journal, aux initiales J. P.

OFFICIER DU GÉNIE, ancien élève de l'Ecole Polytechnique et de l'Ecole d'Application de Fontainebleau, ayant de plus deux années de service dans la Télégraphie, âgé de 24 ans, cherche situation d'Ingénieur-Directeur dans une affaire industrielle (Mécanique, Electricité, Matériaux de construction, etc., etc.), de préférence affaire d'exploitation.

S'adresser au Bureau du Journal.

INGÉNIEUR ayant habité le Nord de la France six ans, et par intérêts de famille, rappelé chez lui (Grande ville du Centre-Est, tête de cinq lignes de chemins de fer, et située sur importante voie navigable) demande représentation sérieuse.

Dispose à quai canal et à proximité du chemin de fer de vastes bâtiments parfaitement aménagés pour Entrepôt. Voyagerait.

Ecrire aux Bureaux du Journal L. T.



Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

NOVEMBRE 1904

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'OCTOBRE 1904
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Syphilis héréditaire dans la seconde génération ; par C. Bœck.

Des syphilides cutanées ; par Fluger.

Anatomie pathologique :

Ulcère rongeant ; par le Prof. P. Grawitz.

Chimie biologique :

E. Kerma : Sur la transformation du trypsinogène en trypsine.

Pathologie interne :

Quelques remarques sur les végétations adénoïdes ; par W. Lublinski.

Pathologie externe :

A. Novikov : Diagnostic des tumeurs abdominales ; cancer colloïde du péritoine. — Chapochnikov : Traitement de l'appendicite. — J. Zeldovitch : Des péritonites gynécologiques diffuses. — Tavildarov : Cellules déciduales dans les endométrites.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE NOVEMBRE 1904
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 162
Sur le plus vieux document dans l'histoire de la poudre à canon ; par M. Oscar Guttmann 163
Gisements de minerai de fer en Finlande 164
Huile d'olive Espagnole 164
L'industrie vinicole en Italie 165
Sur quelques industries chimiques et métallurgiques en Espagne 165
Mines d'asphalte en Colombie 167
Le Murchison Goldfield en Australie Occidentale 167
Huile de foie de morue de Norvège . . . 168
Importation de produits pharmaceutiques en Norvège 168
Syndicat des fabriques d'acide sulfurique en Russie 168
Plantes médicinales chinoises 168
L'industrie du fer aux Philippines 169
Production de pétrole à Formose 169
Fabrication de l'alcool en Pologne 169
Radium 170
Lustres pour la porcelaine 170
Bibliographie 170
Précis de chimie industrielle ; par Pierre Garré, préparateur à l'Institut de chimie appliquée 170
Manuel de pratique mécanique à l'usage des chauffeurs d'automobiles, des mécanioiens et des amateurs 170
Les piles sèches et leurs applications ; par A. Berthier, ingénieur 170
Traité pratique des emplois chimiques du bois ; par N. Klar, ingénieur-chimiste à la Société F.-H. Meyer, Hanovre-Hainholz . . . 170
Chemical Technology and analysis of Oils, Fats, and Waxes ; by Dr J. Lewkowitsch 171
Annonces 171-176

S'adresser pour les Annonces à M. E. DE GALÉA, 12, Rue de Buci, PARIS

SUR LE PLUS VIEUX DOCUMENT DANS L'HISTOIRE DE LA POUDRE A CANON

Par **M. Oscar Guttmann.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, **1904**, p. 519.)

Les soi-disant vieux documents concernant l'invention de la poudre ne doivent être acceptés qu'avec la plus grande réserve. Car des manuscrits de date et d'origine incertaines, qui avaient été mal traduits, ont servi à certaines nations et à certains individus, comme preuve de leur priorité pour l'invention de la poudre. Les seuls documents qui doivent être acceptés sont ceux qui fournissent des renseignements antérieurs à 1354 et, comme il n'y a pas de doute que même les Arabes ne se sont pas servi de la poudre pour envoyer des projectiles avant 1313, bien qu'ils connussent des mélanges explosifs depuis 1280, les recherches se trouvent limitées à une période de quarante années.

J'ai montré, d'autre part, qu'un manuscrit arabe de la bibliothèque de Saint-Pétersbourg, qui a été publié par Reinaud et Favé, n'a aucune importance, étant donné, en ne parlant que de cette objection, que sa date est très douteuse. Le passage, si souvent cité, des « Lois Gentoo » indiennes, devient également sans valeur quand il est traduit correctement. Quant à la description de fusils, de fabrication de la poudre et de sa composition que le Prof. Gustave Oppert (1) a extrait du *Sukraniti*, elle a une origine plus récente qu'il ne croit. Oppert n'avait que des copies, vieilles de deux cents ans, d'un ouvrage perdu. D'ailleurs, le savant indien Praphulla Chandra Ray (2) déclare d'une façon péremptoire, que les Indiens ne connaissaient pas la poudre au XIVe siècle.

Les seuls documents indiscutables qui existent sont les suivants :

1° Les comptes de la garde-robe privée du roi Edouard III, de 1344 à 1347, et les comptes du même roi pour sa grande garde-robe, de 1345 à 1349.

Dans les deux figurent des mentions de sommes affectées à l'achat de poudre à canon et aussi de soufre et de salpêtre pour les canons du roi ;

2° Les comptes de 1346 de la ville d'Aix-la-Chapelle, montrant des dépenses pour un canon en fer et du salpêtre pour sa consommation ;

3° Un document de la bibliothèque de Tournay donnant un compte rendu d'expériences faites avec un canon, en 1346, par Pierre de Bruges ;

4° Le volume XXIV des mémoires de Aimone di Challant, sire di Fenis, gardien de Lanzo, dans l'Italie du Nord et qui furent publiés à Muratori.

D'après ces comptes, qui vont de 1347 à 1348, maître Hugonino de Chatillon a fait, en 1347, pour le marquis de Monferrato, quatre canons en bronze pesant chacun environ 45 livres, qui se tiraient avec de la poudre et envoyaient des balles de plomb ainsi que de grosses flèches garnies de fer ;

5° Les mémoires sur l'artillerie du château de Rihoult, publiés, en 1342, dans *Les mémoires de la Société des Antiquaires de la Morinie*, t. V. Les canons lançaient des flèches en bois entourées de fer et centrées au moyen de disques en cuivre. Le prix de la poudre était d'environ 30 shellings (37 fr. 50) la livre (453 grammes) ;

6° Un document qui se trouve à la Bibliothèque Nationale de Paris, d'après lequel cinq canons de fer et cinq canons de bronze furent achetés, en 1339, pour la défense de la ville de Cambray. Estienne Marel fournit pour ces canons du soufre et du salpêtre, mais en si petite quantité, étant donné le prix qui fut payé (11 livres 4 sous) et la valeur de ces matières, à cette époque, qu'on aurait pu obtenir à peine 3 livres de poudre par canon ;

7° Un document à la même Bibliothèque, d'après lequel Guillaume du Moulin de Boulogne accuse réception, le 11 juillet 1338, à Thomas de Fouques, gardien de la maison des Galeries, à Rouen, de *Un pot en fer pour lancer des flèches à feu, de 48 flèches emplumées garnies de fer, d'une livre de salpêtre et d'une demi livre de soufre pour lancer les susdites flèches.* Ceci ferait à peine 20 grammes de poudre par flèches. Jusqu'ici on avait une tendance à mettre en doute l'existence de ces canons lançant des flèches, mais maintenant je suis en état de donner le dessin d'un de ces canons.

Une note du livre du Prof. Oppert, mentionné plus haut, attira mon attention sur un manuscrit d'Oxford datant de 1336. Aussi je cherchai des renseignements sur ce document et, plus tard, je parvins à l'examiner moi-même. A ma grande surprise, je constatai que la date que portait le manuscrit était 1326. Il est écrit par Walter de Millemete et a comme titre *De Officiis Regum*, il est conservé à la Bibliothèque de Christchurch. Il est magnifiquement illustré. Je n'ai pu obtenir le droit de reproduction que pour mon livre sur les explosifs, car les autorités de Christchurh gardent jalousement leur trésor. Le manuscrit commence comme suit :

« Hic incipiunt rubricœ capitulorum hujus libri de nobilitatibus sapienciis et prudenciis regum editi ad honorem illustris domini Edwardi dei gratia Regis Angliœ incipientis regnare Anno domini ab incarnatione Milesimo Tricentesimo Vicesimo Sexto. »

Traduction. — « Ici commence la liste des chapitres de ce livre sur la noble origine et la prudence des rois, publié en l'honneur du très illustre seigneur Edward, roi d'Angleterre par la grâce de Dieu, qu commença à régner en 1326, après Notre-Seigneur. » (Ceci est l'ancien style ; le roi Edward commença son règne en 1327, d'après la nouvelle manière de compter.)

Le contenu de ce livre ne traite en aucune façon de l'histoire de l'invention de la poudre, mais s'occupe seulement des devoirs et des qualités des rois. Il a dû être commencé sous le règne d'Edouard II, car il contient des gravures le représentant en roi, et sans au-

(1) *On the weapons Army organisation and Political maxims of the ancient Hindus*, Madras, 1880.

(2) PRAFULLA CHANDRA RAY. — *History of Hindu Chemistry*, London, 1903.

cun doute, il lui avait été destiné à titre de présent. Les riches illustrations si soignées ont dû prendre beaucoup de temps à faire, étant donné qu'un semblable travail ne pouvait, à cause de sa finesse, être fait que pendant les mois d'été. Il est donc très probable que l'ouvrage fut commencé en 1325.

Sur la dernière page du manuscrit, le texte est entouré d'un cadre illustré à la partie inférieure duquel est représenté un canon en forme de bouteille, reposant sur des trétaux. La forme de la bouteille ressemble à celle d'une urne antique. Elle est fermée par une flèche terminée par une balle et un guerrier armé de toutes pièces est sur le point d'y mettre le feu au moyen d'une tige de fer rougie, dans le but de démolir la serrure de la grille d'un château, Ceci nous donne la plus ancienne date et la plus authentique sur l'emploi de la poudre et, d'un autre côté, c'est une reproduction des plus intéressante des plus vieux canons et de la manière dont on s'en servait. La transformation progressive qui consiste à passer de la base sphérique de la flèche aux balles de pierre ronde n'est qu'une hypothèse. Je dois des remerciements pour la photographie de cette page intéressante aux administrateurs du Wake Trust, et pour les renseignements qui s'y rapportent aux Prof. York Powell, décédé, et Webb.

Maintenant seulement pouvons-nous croire à un paragraphe de la vie de Robert Bruce, roi d'Ecosse, écrite par John Barbour en 1375, et qui, jusqu'à ce jour, avait été traité de fable. Ce paragraphe relatif à 1327 mentionne les bouches à feu.

Il apparaît maintenant comme certain que la connaissance de la force expansive de la poudre à canon et des composés analogues, date de 1313 à 1325. Je suis convaincu que les canons ont été inventés par Berthold-Schwarz, seulement la date de leur création doit être placée bien avant la date de 1353 qui est celle indiquée par l'inscription mise sur le monument qu'on lui a élevé à Fribourg.

GISEMENTS DE MINERAI DE FER
EN FINLANDE

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 263.)

Dans le gouvernement de Wiborg on a découvert sur la rive du lac Ladoga un important gisement de minerai de fer ; ce gisement se trouve près de Kelivaara, qui est éloigné de cinq verstes de Korinoja-Bucht. L'étendue de la masse de minerai n'a été jusqu'ici déterminée que par des expériences magnétométriques. Les travaux de fouilles seront rendus difficiles par ce fait que la couche de minerai est recouverte de plusieurs mètres de terre épaisse, mais poreuse, que les eaux ont imprégnée. L'étendue du gisement est d'environ deux verstes, et tous les indices portent à croire que le minerai est de la même qualité que celui de Pitkäranta, dont l'exploitation remonte à 1895.

HUILE D'OLIVE ESPAGNOLE

(*Journal of the Society of arts*, **1903**, p. 864)

Durant ces dernières années, des efforts ont été faits pour améliorer la qualité de l'huile d'olive espagnole, pour lui permettre de lutter sur les marchés de l'étranger, avec les huiles française et italienne, si universellement appréciées. Ces efforts ont déjà obtenu quelques succès et ceci a encouragé les principaux fabricants espagnols à faire des frais pour améliorer leurs machines avec, dit-on, bon espoir d'avoir des résultats satisfaisants. A Barcelonne la salaison des olives vertes est une branche importante de l'industrie ; outre la consommation nationale, qui est considérable, on en exporte annuellement, d'après le consul Lay, environ 7 000 tonnes. Les olives sont envoyées en bouteilles ou en tonneaux.

Pour les saler, les olives sont soigneusement triées ; toutes celles qui ont des marques ou sont légèrement endommagées sont rejetées, car seulement celles qui sont parfaites, peuvent être conservées. Les olives triées sont alors mises à tremper dans de l'eau fraîche pendant plusieurs jours ; on prend soin de changer l'eau souvent. On les met alors dans la saumure, qui est composée d'une solution de sel commun et de soude, de façon à couvrir les olives. Ceci est la méthode généralement employée et quoique certains peuvent modifier légèrement la solution employée et lui ajouter certaines substances aromatiques dans le but de donner de la saveur aux olives, néanmoins la préparation est toujours à base de sel ordinaire et de soude. Les olives mûres ou a moitié mûres sont conservées en petite quantité seulement, car elles sont peu, demandées. Sauf tout récemment, on s'occupait peu en Espagne, des diverses méthodes pour extraire l'huile, aussi dans beaucoup d'endroits on emploie encore des méthodes très primitives. Le petit producteur a pour habitude d'extraire lui-même l'huile des olives qui ont poussé sur sa terre. Comme souvent il n'a pas les instruments nécessaires pour cette extraction, il les emprunte au village le plus proche et paie la location en argent ou en huile. Ces instruments sont des plus primitifs. Les olives sont d'abord broyées dans un moulin broyeur mu par un cheval ou un bœuf. On les introduit alors dans des presses à levier et on en extrait ainsi l'huile, de l'eau bouillante étant généralement employée dans ce procédé. Ces presses en bois, bien qu'assez puissantes, sont très lentes, et il arrive souvent qu'on est obligé d'emmagasiner les olives jusqu'à ce que les presses soient disponibles, ce qui a pour résultat un commencement de fermentation qui naturellement diminue la qualité de l'huile. On prétend qu'il y a 3 à 4 000 de ces presses en Espagne. Primitivement la pulpe qui restait était employée soit en guise de fourrage ou de combustible, mais maintenant on la vend et on en extrait une nouvelle quantité d'huile. Il y a à l'heure actuelle 63 moulins servant à l'extraction de l'huile de cette pulpe. Les plus gros fabricants d'huile et en particulier surtout ceux de la Catalogne ont été les premiers à reconnaître la nécessité importante de

modifier leurs machines. Les moulins broyeurs et les presses en bois ont été remplacés par des cylindres d'acier et des presses hydrauliques, de telle sorte que non seulement on obtient un meilleur rendement, mais que la qualité de l'huile est meilleure. Presque toutes ces machines sont de fabrication espagnole. Après son extraction, l'huile est envoyée dans des jarres en grès ou des réservoirs en étain et on la filtre au bout d'un certain temps de dépôt. On la verse alors dans des récipients en attendant qu'on l'emploie. On se sert quelquefois d'alcool pour empêcher l'action de l'air. Les huiles de qualité inférieure sont employées dans la fabrication des savons communs.

L'INDUSTRIE VINICOLE EN ITALIE

(*Journal of the Society of arts*, **1904**, p. 438).

La diminution dans l'exportation des vins italiens pour le Royaume Uni a servi à attirer l'attention des principaux producteurs sur la variation en caractère et en qualité du produit italien.

Suivant Neville Rolfe, consul général à Naples, cela provient de divers causes dont quelques-unes sont en train de disparaître. La première cause est que le vin était fait en grande partie par des paysans individuellement au moyen de méthodes grossières et anciennes ; aussi ne pouvait-on s'attendre à une qualité invariable et alors qu'une année le viticulteur produisait un vin très potable, l'année suivante son vin devenait imbuvable. On remédie beaucoup en ce moment à cet inconvénient, par la formation de grandes compagnies faisant leur vin par méthodes basées sur des principes scientifiques, avec analyses chimiques convenables, s'assurant ainsi que le vin d'une année sera le même que celui d'une autre année ; en outre ce résultat est plus facile à obtenir quand le vin est fabriqué en grande quantité, que quand on le fait par petites portions. Un second point très important est que le vin italien est mis trop jeune en bouteille ; le résultat c'est que la fermentation est incomplète et alors quand on ouvre la bouteille le vin, s'il n'est pas tout à fait mauvais, n'a pas un bon goût. Le vin mousseux a aussi la réputation d'être susceptible de devenir acide dans les climats variés de l'Angleterre, les vins mousseux d'Italie contenant une grande proportion de sucre. Ceci n'arriverait pas si les vins étaient gardés assez longtemps avant d'être mis en bouteilles. Le consul général Neville Rolfe dit qu'il n'y a pas de raison qui empêcherait le vin de Chianti de prendre la place des vins de la classe la plus légère de France ; il a plus de corps et par conséquent serait plus approprié au climat de l'Angleterre. Quant il est pur il est agréable au goût et s'améliore par l'âge, étant le meilleur au bout de 5 ou 6 ans de bouteille, bien qu'il puisse se garder en bon état bien plus longtemps. Les vins italiens du genre bourgogne, si peu connus dans le Royaume Uni, pourraient être largement améliorés, et le sont par de plus grand soins dans leur fabrication. Il y a peu de doute que les vins italiens, faits convenablement, bien fermentés et bouchés avec soin et surtout avec de bons bouchons, soient très appréciés. L'Amérique tant du Nord que du Sud, prend pas mal de vins italiens. Il n'y a guère de villes aux Etats-Unis, même de seconde importance, où on ne puisse se procurer facilement les marques les mieux connues et il n'y a pas de raison suivant le consul pour qu'il n'en soit pas de même en Angleterre. La production en 1901 était estimée à 968 000 000 de gallons et celle de 1902 à 902 090 000. On ne pense pas que la récolte de 1903 atteigne celle de 1902.

SUR QUELQUES INDUSTRIES

CHIMIQUES ET MÉTALLURGIQUES EN ESPAGNE

(*Engineering*, **1904**, p. 382).

Occupons-nous d'abord du sulfate d'ammoniaque, ce produit chimique ayant pris beaucoup d'importance depuis le développement de l'industrie du sucre de betterave. Bien qu'on ait pendant longtemps cultivé la canne à sucre dans certains districts de l'Espagne du Sud, surtout près de Malaga, ce n'est que très récemment qu'on a cultivé la betterave à sucre. Les progrès faits dans cette direction ont été rapides. Même les derniers rapports semblent indiquer que la production des usines dépasse la demande. Quoi qu'il en soit, cette industrie a pris pied dans le pays et il est curieux de voir comme le pays a fait des progrès pour arriver à satisfaire les demandes d'engrais chimiques. L'industrie sucrière n'est pas confinée seulement à quelques provinces. Toutefois nous pouvons citer surtout Valence et les Asturies où ont été faits le plus de progrès et comme possédant les usines qui ont le plus contribué à faire monter la production de l'Espagne de 15 000 tonnes en 1896 à 58 489 tonnes en 1901. Les usines à gaz ont fait peu d'efforts pour employer leurs résidus. Et cela n'a rien d'étonnant étant données les difficultés à vaincre. C'est des fours à coke à récupération, maintenant établis sur une large échelle aux importants hauts fourneaux de Bilbao, que provient la plus grande partie du sulfate d'ammoniaqne fabriqué à l'heure actuelle en Espagne et c'est de ce côté que l'exportation anglaise doit attendre de la concurrence. Non pas que les usines de Viscaya, ou Biscaye comme nous disons, aient un monopole, car il y a d'autres producteurs, et même nous remarquons que l'usine de Gyon a commencé à exporter en France. On a commencé aussi à s'occuper d'un autre engrais chimique important, le superphosphate de chaux, notamment à Motril, près de Carthagène, et à Zuaco dans le Viscaya, où on commence à en fabriquer. Cela prend donc une bonne direction pour le progrès, bien qu'on ne puisse pas dire que l'Espagne, dans ce sens, ait pris un essor approchant celui de l'Italie, dans ces dernières années, pour cette industrie.

Occupons-nous maintenant du sulfate de cuivre qui

est un produit chimique pour lequel l'Espagne suffit largement aux demandes de l'agriculture. Il y a maintenant environ dix ans que la Compagnie du Rio Tinto a commencé sur une large échelle la fabrication du sulfate de cuivre pur. On reconnaîtra que pour cette branche de l'industrie chimique, cette société a toutes sorte des facilités. On peut rappeler ici que ce sel est destiné à arrêter les ravages, tant craints, du phylloxera, une sorte d'aphis qui, apporté d'Amérique en 1863, a depuis produit tant de ravages dans les contrées vinicoles de l'Europe.

C'est surtout aux racines des plantes que s'attaque cet insecte et on a trouvé un secours efficace dans le sulfate de cuivre pour la guérison. C'est l'importance de cette action qui avait, en 1890, déterminé le retrait des droits sur ce produit chimique et les conditions très avantageuses offertes aux viticulteurs catalans pour se le procurer, faites en 1889 par les autorités locales à Barcelone. A cette époque ce sel était surtout fourni par l'Angleterre et, bien que nous ne soyons pas dans le secret de la manière dont est conduit le Rio Tinto, les grandes demandes de ce produit chimique par l'Espagne et les contrées voisines ont dû être l'aiguillon qui l'a poussé à entreprendre la fabrication de ce produit. Des statistiques récentes donnent 6 000 tonnes comme production annuelle de l'usine de Huelva, dont 200 sont exportées en Angleterre.

Dans un pays où les opérations minières jouent un rôle aussi important, il y a naturellement de grandes demandes de dynamite. Cette fabrication est largement exploitée dans le territoire minier de Bilbao. Les principales usines sont celles de la Société générale des Explosifs à Zuasco-Galdacama et la Compagnie Espagnole de dynamite, dans les environs de Bilbao. Ces usines sont naturellement très connues pour l'industrie de l'extraction du fer, mais les mineurs de Linares et de Ciudad Real se plaignent d'être obligés d'aller si loin chercher leur dynamite, d'autant que le transport est fort onéreux. Plus à l'ouest il y a des usines de dynamite à Gyon. Des monopoles pour la dynamite ont été accordés par divers gouvernements au détriment des intérêts miniers. Et il n'est pas étonnant que la loi de 1897, qui accordait le monopole de la dynamite en Espagne, pour 20 ans, moyennant une somme annuelle de 3000000 de pesetas, ait reçu une si hostile réception de la part de ceux dont la bourse se trouvait ainsi attaquée. Ceux qui sont familiers avec ces sortes d'affaires en Espagne, surtout sur ce qui a transpiré sur l'édit venant de Madrid, interdisant de brûler des pyrites en tas à l'air libre, n'ont guère besoin d'être informés que l'agitation contre la concession de la dynamite eut un grand succès.

En relation avec la fabrication de la dynamite se trouve la nécessité des chambres de plomb, aussi les plus grandes usines ont-elles récemment augmenté la capacité de leurs chambres de plomb pour pouvoir suffire aux demandes d'acide pour l'industrie des engrais chimiques.

En outre des grandes quantités de pyrites de fer produites l'Espagne possède aussi des gisements de soufre qui toutefois sont loin d'être aussi abondants qu'en Sicile ou dans les Romagnes. Le raffinage du soufre se fait surtout dans l'Andalousie, à Murcie, Albacete et Almeria par la Sociedad Industrial de Almeria, d'autres concessions dans le nord du pays n'étant pas encore mises en œuvre. La production totale de soufre pour 1899 aurait été de 58 922 tonnes, ce qui n'a rien de bien étonnant si on compare ce chiffre à la production de la Sicile qui fut pour cette même année de 494 000 tonnes exportées.

Si maintenant nous arrivons au commerce des alcalis, on remarquera que grâce à l'électrolyse l'Espagne est devenue un producteur. Il y a 5 ou 6 ans, une usine s'établit à Flix, endroit placé sur l'Ebre à peu près à égale distance de Saragosse et de Barcelonne, et commença à fournir de la soude caustique et des décolorants vers la fin de 1899. Bien que cela soit un pas vers le progrès, il ne semble pas avoir eu d'effet, car l'importation de ces produits a augmenté, les savonneries de Barcelone consommant beaucoup d'alcali. Les usines employant l'électrolyse peuvent fournir 2 500 tonnes par an de soude caustique, alors que l'importation se monte à environ 30 000 tonnes qui viennent de France, d'Angleterre et de Belgique. Il est à remarquer que l'Espagne et l'Italie se sont lancées dans le procédé électrolytique pour la fabrication des alcalis. Et bien que les résultats récents obtenus en Angleterre permettent de douter de l'avantage au point de vue économique sur l'ancien procédé Leblanc, toutefois dans ces pays où la force motrice de l'eau est bon marché et le charbon cher, le procédé électrolytique est le seul faisable et doit donner de bons résultats financiers.

Correspondant au déclin rapide du Comwall comme producteur d'arsenic, il faut remarquer que dans ces dernières années l'Espagne en a fourni beaucoup. Il est vrai que les quantités exportées de Galicie et des Asturies n'ont pas justifié les espérances qu'on avait fondées sur ces provinces. Mais en revanche il faut considérer la grande production des mines de Ribas dans les Pyrénées qui, par suite de la grande quantité d'arsenic fournie, ont déterminé la construction des usines à Badalona. Ces usines, qui sont surtout métallurgiques, ont des fourneaux permettant une production journalière de 15 tonnes d'arsenic, quantité qui mettra l'Espagne en tête des producteurs. Passant maintenant à un produit moins dangereux, il est intéressant de noter que dans la province de Tolède il existe un gisement étendu de sel de Glauber ou sulfate de soude. Jusqu'à présent rien n'avait été fait dans le but d'exploiter ce produit chimique naturel, mais nous croyons savoir que l'attention des manufacturiers anglais, a été récemment attirée sur lui. Toutefois quand on considère la grande quantité de ce sel qui est produit en Angleterre dans la fabrication des alcalis, et pour lequel on cherche des débouchés avantageux, il est peu probable que le gisement Espagnol produira une grande sensation. Disons brièvement que ce sel est produit, dans la préparation de l'acide chlorhydrique, par l'action de

l'acide sulfurique sur le sel marin et, depuis l'adoption du procédé à l'ammoniaque, sa transformation en carbonate a été beaucoup abandonnée, ce qui a eu pour résultat de faire tomber son prix à 18 fr. 75 la tonne. Nous mentionnons ces faits, étant donné qu'ils semblent devoir mettre en garde contre l'exploitation des gisements espagnols.

Une industrie, qui est fréquente dans les pays vinicoles, est la fabrication de l'acide tartrique à partir du bitartrate de potasse, sel qui se dépose dans les cuves pendant la fermentation. Autrefois la plus grande partie de ce sel était fournie à l'Allemagne, l'Angleterre et les Etats-Unis, par les pays du midi, pour la fabrication de l'acide pur. En Espagne, comme en Italie, on a essayé de compléter cette fabrication de l'acide tartrique et de grands progrès ont été réalisés dans ce sens. Nous nous contenterons maintenant, faute de place, de mentionner, à Gyon, une nouvelle usine pour le raffinage du camphre et les efforts heureux faits dans le but de fournir des matières pour la fabrication des couleurs, surtout la céruse et le minium. Passant du particulier au général, nous avons montré que l'Espagne a fait dans ces dernières années un progrès considérable dans la fabrication des produits chimiques et promet un avancement encore plus rapide dans un avenir peu éloigné. En outre, les statistiques nous montrent que l'importation des produits chimiques se monte à environ un million de livres sterling avec une exportation correspondante au quart de cette somme. De tout cela il résulte que la richesse du pays réside dans ses produits métallurgiques et que c'est surtout de ce côté qu'on peut lui prédire un grand développement, si la grande activité, qui paraît s'établir, succède enfin à plusieurs décades de grande apathie.

MINES D'ASPHALTE EN COLOMBIE

(*The Engineering and Mining journal*, **1904**, p. 607)

La *Home Land and Mining* C° de New-York exploite près de Chaparral, Tolima, une mine d'asphalte et expédie par an 2 000 tonnes, moitié aux Etats-Unis et l'autre moitié en Allemagne. L'asphalte est dur et contient de 99,45 à 99,65 % de bitume et se prête très bien à la confection des peintures et des vernis. On l'envoie ordinairement en sac et on le vend à New-York, 65 dollars la tonne droits payés, ce qui entre parenthèse est beaucoup plus cher que celui de la Trinidad. Le fret pour l'océan est d'environ 5 dollars par tonne pour l'asphalte de Colombie, ce qui est également plus cher que pour celui de la Trinidad. Les mines de Chaparral sont à 1 kilomètre environ de la rivière Saldana, qui se jette dans la Magdalena à quelques milles au dessus de Girardot. Des radeaux servent au transport de l'asphalte jusqu'à Honda, et des steamers la portent de là à la côte pour être exportée. Les mines d'asphalte ont été découvertes et sont possédées en totalité par la compagnie de New-York, la Home Land and Mining C°.

LE MURCHISON GOLDFIELD

AUSTRALIE OCCIDENTALE

(*Supplément to the Board of Trade journal*, juin **1904** p. 114)

Le Murchison Goldfield tel qu'il a été constitué à son début en 1891 comprend les districts de Lennonville, Mount Magnet et Boogardie. D'après un rapport récent du *Géological Survey* de l'Australie occidentale les dépôts aurifères sont de deux sortes : des rochers de quartz blanc et du quartz lamellé et des veines de jaspe, le tout encaissé dans un lit de roches altérées, telles que diorite, diabase pyroxénéite et schistes, généralement appelé greenstone.

Ces greenstones sont traversées par des filons de quartzite lamellés, plein de failles, et c'est le long de ces les lignes que les riches *chutes* d'or se trouvent. Cette formation varie entre 15 milles de largeur à un endroit au sud de Mount Magnet et 5 milles entre Mount Magnet et Lennonville.

Les quartzites sont de 2 variétés ; ceux contenant de l'hématite ou type de Boorgardie et ceux sans hematite ou type de Lennonville ; le premier type est le plus abondant.

Les quartzites de Lennonville, bien que faisant des saillies de quartz compact, se transforment au-dessous de la surface en bandes alternantes étroites de quartz blanc dur et de kaolin mou, contenant de l'or invariablement. Le type de Boogardie diffère du précédent en ce qu'il est plus compact et largement imprégné d'hématite et quelquefois de magnétite.

La façon dont l'or est reparti dans ces deux types de quartzite, est tout à fait différente. Dans le district de Lennonville l'or se trouve dans la partie principale de quartzite, lui-même se trouvant généralement en *chutes*, quelques-unes d'une dimension assez considérable. Dans le district de Boogardie on ne trouve que de légères traces d'or dans la quartzite et il n'y en a suffisamment pour être exploité qu'en un ou deux endroits vers le nord. La majeure partie de l'or se trouve dans les failles qui croisent les bandes de quartzite.

Les mines principales sont au nombre de 7 dans le district de Mount Magnet, de 12 dans celui de Boogardie et 13 de Lennonville. Le total du minerai extrait a été en 1902 de 191 820 tonnes qui ont donné 191 513 onces d'or soit une moyenne de 0,99 onces à la tonne.

HUILE DE FOIE DE MORUE DE NORVÈGE

(*Journal of the Society of Arts*, **1904**, p. 321)

L'huile de foie de morue pure a été très rare pendant un certain temps sur le marché du monde entier par suite des mélanges et altérations dues à des fabricants peu scrupuleux. La meilleure huile norvégienne est extraite des foies gras de la morue dans la première partie de l'hiver aux pêcheries des îles Lofoten. A cette époque de l'année, c'est-à-dire, janvier, février et une partie de mars, les foies sont en général de couleur claire, gras et très riches en huile

qu'on extrait, après triage soigné, par la vapeur au moyen d'une machinerie fort simple. Le produit est aussi clair que du cristal, presque sans goût et est sans odeur. Les iles présentent de grands avantages sur les autres endroits pour la production d'huile extrêmement pure. Les bancs de poissons recherchent les rives pour frayer et les bancs sont si près de la terre que les bateaux débarquent 2 cargaisons dans la même journée, ce qui fait que sauf le cas de gros temps, les manufactures reçoivent journellement des provisions fraiches. Le consul des Etats-Unis à Christiania dit qu'on prend annuellement dans les iles une moyenne de 30 000 000 de morues. A l'encontre des autres districts du pays, la morue à cette époque de l'année est à peu près le seul poisson pêché, de sorte qu'il y a moins d'occasion de mêler les foies de morues avec ceux de poissons inférieurs tels que le merlan, la lingue, la morue égrefin et autres. L'huile extraite de ceux-ci est moins grasse, de couleur plus sombre et ses propriétés thérapeutiques de moindre valeur.

Cette huile peut être blanchie, en l'exposant au soleil dans des récipients en verre et par des procédés chimiques divers. On a essayé en Norvège de fabriquer l'huile de foie de morue à bord de bateaux placés au milieu des pêcheries, mais il a été reconnu que les mouvements des bateaux étaient nuisibles à l'huile produite. On a trouvé que ce qu'il y avait de mieux c'était des établissements placés à terre dans des endroits où on peut se procurer tous les jours des foies de morue frais et non mélangés avec d'autres. Pour les pêcheries hivernales norvégiennes, l'année 1903 fut exceptionnelle. Dans les années ordinaires les bancs de morues arrivent au commencement de janvier. Mais l'année dernière aucun poisson n'apparut avant le milieu de mars et encore on les trouva en si mauvais état qu'on ne put en tirer qu'une quantité d'huile très insignifiante (3 000 barils au lieu de 30 000 pour les années ordinaires). La qualité du produit de 1903 aussi était inférieure. On estime, dans les années ordinaires, qu'il faut 4 500 morues pour produire un baril de 30 gallons d'huile médicinale, tandis qu'en 1903 il en fallut 40 000 pour la même quantité. Le seul procédé pour s'assurer de la pureté de l'huile de foie de morue est l'analyse chimique. Quand de très grandes quantités d'huile de qualité inférieure ont été introduites, des personnes expérimentées peuvent s'en apercevoir sans essai scientifique, simplement au gout et à la différence de couleur. On a exprimé la crainte que les règlements qui régissaient les pêcheries en 1903 ne se fassent également sentir en 1904 d'une façon défavorable. D'après des rapports récents, le phoque du Groenland a de nouveau fait son apparition dans la baie de Finmark en grand nombre. Avant 1903, on ne trouvait pas le phoque groenlandais en nombre sur les côtes de la Norvège. Mais cette année-là ils arrivèrent en grandes troupes dès janvier et les pêcheurs, contrairement à l'opinion des naturalistes, sont convaincus que c'est leur présence qui a empêché si longtemps la morue de venir à son endroit habituel pour frayer. On admet généralement que la morue hivernale de Norvège est la même espèce que celle qui est pêchée à Terre-Neuve, mais elle différerait de celle qui est pêchée en toute saison.

IMPORTATION
DE PRODUITS PHARMACEUTIQUES EN NORVÈGE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 331).

D'après la législation norvégienne, les produits qui peuvent être importés sont ceux dont la vente au détail est réservée aux pharmaciens, ils ne peuvent provenir que de propriétaires de pharmacies ou d'entreprises pour leur alimentation, d'Instituts scientifiques ou de laboratoires institués à leur usage. Leur commerce est autorisé seulement pour les ayant droit ou pour ceux qui ont reçu une autorisation du Gouvernement. Les marchandises importées par les laboratoires et instituts ne peuvent être délivrées par d'autres. La publication d'autres ordonnances et la défense de la vente sont réservées.

SYNDICAT DES FABRIQUES
D'ACIDE SULFURIQUE EN RUSSIE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 131).

Les fabriques d'acide sulfurique à Saint-Pétersbourg, Moscou et Varsovie ont, d'après les *Novosti*, conclu une convention, d'après laquelle la Russie a été partagée en régions de consommation. Le résultat de cette union s'est déjà fait sentir, car les prix ont commencé à s'élever. Dans la région du Volga, par exemple, on compte 15 kopeks d'augmentation par pud. Jusqu'ici, entre les trois lieux de production, il s'était fait une concurrence importante, dont le résultat avait été une diminution de 30 % environ sur les anciens prix.

PLANTES MÉDICINALES CHINOISES

(*Chemische Industrie*, **1904**, 331).

Parmi les articles d'exportation de la province chinoise de Szechnan, il faut ranger les drogues et les plantes médicinales. Presque toute l'exportation de cet article à Hankow provient, d'après une statistique des douanes, de la province de Szechnan ; on l'a évaluée en 1902 à cinq millions de francs. Le service des douanes à Itschang accuse pour 1902 un transit de près de 4 000 000 de francs.

Le service des douanes chinoises a publié, il y a quelques années, une liste des médicaments exportés d'Hankow et des autres ports du Yangtzé ; cette liste comprend 615 sortes et certainement toutes les espèces de la région n'y sont pas représentées. L'exportation semble être restreinte jusqu'ici, elle n'est guère que d'une centaine de mille francs. La raison en est que cette production est très peu connue à l'étranger.

L'INDUSTRIE DU FER
AUX PHILIPPINES

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 264).

On fait du fer aux Philippines seulement dans la province de Bulacan. Les fours utilisés dans ce but sont des fours coulants qui, d'après M. Mc. Caskey, ont environ 2,30 m. de haut ; ils sont en briques ou bien établis en un seul bloc. La matière première servant à faire le four est une argile réfractaire que l'on trouve au voisinage des fours. Les parois, maintenues par des barreaux et des bandes de fer, ont une épaisseur de 300 millimètres. L'échafaudage est uni et a une section circulaire. Pour amener le vent on se sert d'un tuyau en terre réfractaire de 780 millimètres de longueur, 150 millimètres de diamètre extérieur et 38 millimètres de diamètre intérieur. Le soufflet est fait avec un tronc d'arbre creux, cylindrique, fermé par des soupapes et ayant environ 3 mètres de long et 0,5 m. de diamètre, dans lequel se meut un piston de bois. L'étanchéité du cylindre autour du piston est assurée par une double garniture de plumes. La tige du piston est longue de 4,5 m., elle est en bois et disposée pour une double manœuvre à la main (1). Un autre bloc de bois creux, relié à la duse par un tube de fer, sert de réservoir d'air. Les moules sont en argile qui, suivant les dimensions de la pièce à couler, sont faits en plusieurs grosseurs ; avant la coulée, on les recouvre de noir d'os. Les moitiés du moule sont placées dans des pièces de bois reliées ensemble par des ferrures. La poche de coulée est faite aussi en argile réfractaire, des rubans de fer la renforcent ; elle est munie d'un solide manche en bois.

Le minerai de fer est trié avec soin et brisé au marteau en fragments de 38 millimètres environ. Comme combustible on se sert de charbon de bois que les indigènes livrent d'excellente qualité. Au début on remplit le four de charbon allumé et l'on met le soufflet en mouvement. Aussitôt que le four est chaud et sec, on introduit des couches alternantes de charbon et de minerai ; au début 1 p. de minerai et 8 p. de charbon, plus tard en cours de route 1 p. de minerai et 4 p. de charbon. Le four est complètement rempli et l'ouverture est recouverte de charbon de bois. Le soufflet marche à 17 coups à la minute. La réduction se fait facilement car on est en présence de matériaux de choix. La scorie, riche en fer, est retirée pendant la marche régulière toutes les deux à trois minutes, la fusion s'effectue toutes les deux ou trois heures. Dans ce but la poche est remplie de fer et portée aux moules. On fait des socs de charrue, que l'on vend en mai et juin dans les environs. Pendant les autres mois on les expédie à Manille où on les débite au prix de 70 à 90 pesos les 100 paires. En exploitation régulière on arrive à livrer par mois 2 000 à 3 000 paires. Pour le service du four on emploie deux contre-maîtres, un aide, deux ouvriers pour le laitier qui sont utilisés en même temps comme mouleurs, quatre souffleurs et quatre à sept journaliers ; ces derniers servent à apporter et préparer le minerai et le combustible. Les salaires moyens, qui dépendent de l'importance de la production, sont de 60 pesos par mois pendant la campagne, lorsqu'il ne s'agit que d'une exploitation de quatre mois ; quand on travaille toute l'année, ils ne sont plus que de 40 pesos par mois.

(1) Les fondeurs d'étain chinois, qui travaillent dans la péninsule de Malacca, se servent d'un appareil semblable.

PRODUCTION DE PÉTROLE
A FORMOSE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 129).

Le pétrole se trouve dans tout le milieu de Formose, de Bioritzu à Banshorio ; on en a trouvé isolément dans le Nord de Formose. On a fait des sondages à des profondeurs différentes et l'on n'a pas encore de renseignements précis sur l'importance des bassins. Les indigènes utilisent (mais pas pour l'éclairage), en quelques endroits, l'huile jaillissante. Il n'y a pas encore d'exploitation méthodique quoique pourtant la présence du pétrole soit connue depuis longtemps.

Les entrepreneurs japonais ont multiplié les recherches pour des concessions, mais un capital assez élevé leur a fait défaut, pour l'exploitation du pétrole sur une faible échelle. Depuis 1897 on a accordé cinq concessions qui embrassent une superficie de 3 1/2 millions de mètres carrés.

Le travail n'est pas commencé, on a seulement fait des recherches d'ordre chimique en plusieurs endroits.

Les districts pétroliers sont plus près du chemin de fer que de la côte. Une participation des étrangers n'est pas possible à Formose, en leur propre nom, alors qu'au vieux Japon des étrangers peuvent participer à l'exploitation commerciale d'une mine en société.

FABRICATION DE L'ALCOOL
EN POLOGNE

(*Journal of the society of chemical Industry*, **1904**, p. 570)

D'après la loi du 12 juin 1900 qui a été en vigueur jusqu'à la fin de 1903, la Pologne était autorisée à produire 22 500 000 gallons d'alcool par an. La production en 1903 a été de 17 517 558 gallons dont 13 160 835 ont été vendus au monopole pour être expédiés dans d'autres parties de la Russie et le reste avec ce qui restait de 1902 servit à la consommation en Pologne, qui est d'environ 10 000 000 de gallons par an. La consommation d'alcool en Pologne décroît annuellement alors qu'en Russie elle croît. Une nouvelle loi en vigueur depuis janvier 1904 ne restreint plus la production d'alcool en Pologne et les besoins du monopole ont été fixés par le ministère pour la période 1903-07 à 18 191 355 gallons par an. Le monopole prend cette quantité à un prix fixé d'avance.

RADIUM

(*Journal of chemical Industry* **1904**, p. 393)

Sur la demande de l'Académie des Sciences, le ministre autrichien de l'Agriculture, dans le but de faciliter la solution de certaines questions importantes relatives à la nature du radium, a donné l'ordre d'empêcher toute transaction depuis le 1er janvier dernier sur les résidus de la fabrication des couleurs à l'urane provenant de la manufacture de Joachimsthal. Il a décidé en outre que l'achat de 10 000 kilogrammes de ces résidus seraient réservés à l'Académie et 10 000 autres kilogrammes pour M. Curie. Ces réserves doivent être employées exclusivement à des travaux scientifiques.

LUSTRES POUR LA PORCELAINE

D'après M. Tittl (1) on obtient des lustres très jolis en suivant le procédé que nous allons indiquer (1).

Un lustre d'urane se prépare en fondant au bain de sable 30 grammes de gomme Damar et en lui incorporant 6 grammes d'azotate d'uranium. Petit à petit on verse 100 grammes d'essence de lavande en remuant avec un agitateur jusqu'à complète dissolution. On filtre alors à chaud et on laisse refroidir.

Le lustre de bismuth se prépare de même en réduisant l'essence de lavande à 60 grammes. Comme tout le sel de bismuth ne se dissout pas on laisse déposer et on décante la solution sirupeuse dans un autre vase.

Après refroidissement on mêle 20 grammes de lustre d'urane à 10 grammes de lustre de bismuth et à 1 gramme d'or brillant ; on a ainsi une préparation très convenable pour ce que l'on se propose.

Voici alors le mode opératoire : les pièces de porcelaine, qui ont reçu une couverte bleue au cobalt à 2,5 % de Co^3O^4, sont recouvertes d'oxyde de bismuth que l'on pose à la manière d'une couleur ; il est avantageux d'opérer avec l'aérographe. Une fois sèches on pose les pièces en mouffle et on cuit à la montre de Seger 09. La surface est alors enduite d'un lustre pourpre et cuite à un feu faible d'or brillant. Ce lustre pourpre est celui que fournit Hœreus à Hanau. Enfin on pose une couche mince du lustre préparé plus haut et on cuit à la montre 015. Il faut éviter de donner un coup de feu.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de Chimie industrielle, par Pierre Carré, préparateur à l'Institut de Chimie appliquée, 1 volume in-16 de 479 pages, avec 66 figures, cartonné : 5 fr. (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris).

Ce traité a été écrit pour les élèves des écoles industrielles et des écoles d'arts et métiers donnant un résumé élémentaire moderne pouvant servir de résumé au cours des professeurs et d'introduction à la lecture des ouvrages plus étendus de chimie industrielle.

M. Carré a pensé qu'un traité élémentaire, où serait résumée l'étude industrielle des substances chimiques les plus importantes d'après les données les plus récentes pourrait rendre service.

Les composés fabriqués par une même industrie ont, en général, été rangés dans un même groupe.

Voici un aperçu de la table des matières :

I. *Eau, soufre, chlore, Brome, Iode, Phosphore.* — II. *Grande industrie.* Chlorure de sodium. Acide azotique. Acide sulfurique. Industrie de la soude. — III. *Métallurgie.* Généralités. Traitement chimique du minerai. Fer. Acier. Aluminium. Nickel. Zinc. Cuivre. Plomb. Argent. Or. Mercure. Etain. Antimoine. Sodium. — IV. *Couleurs minérales.* Couleurs blanches. — V. *Sels ammoniacaux, Cyanures, Alun, Chromates, Phosphates, Carbure de Calcium.* Cyanures. — VI. *Combustibles et Gaz d'éclairage.* Acétylène. — VII. *Verrerie, Poteries, Ciments et Mortiers, Plâtres.* — VIII. *Matières amylacées, Sucre.* — IX. *Fermentations.* Vin, Bière. Alcool. Acide acétique. — X. *Corps gras, Savons, Bougies, Glycérine.* — XI. *Goudron de Houille, Distillation de Bois.* — XII. *Matières colorantes.* — XIII. *Produits pharmaceutiques.* Extraction des Principes actifs des Plantes. — XIV. *Essences et Parfums.* — XV. *Explosifs.*

Manuel de Pratique Mécanique à l'usage des chauffeurs d'automobiles, des mécaniciens et des amateurs, un volume in-18 jésus de 324 pages avec 300 gravures, broché 3 fr. 50, relié toile, 4 fr. 50 (franco contre mandat-poste). (Librairie générale scientifique et industrielle, H. Desforges 39, quai des Grands-Augustins, Paris).

Les piles sèches et leurs applications, par A. Berthier, ingénieur. Lumière de poche, applications à l'automobile et à l'allumage des moteurs à explosion, 1 vol. in-12 broché avec 35 figures, 1905, 1 fr. 50, H. Desforges, éditeur, 39, quai des Grands-Augustins, Paris (VIe).

Traité pratique des emplois chimiques du bois, par N. Klar, ingénieur chimiste à la société F. H. Meyer, Hanovre-Hainholz, traduction de L. Gautier. Un volume grand in-8 de 345 pages avec 59 figures. Paris, Béranger éditeur, prix 15 francs.

Le bois joue un rôle important dans l'industrie chimique au point de vue de la fabrication de divers produits organiques : acide acétique, alcool méthylique, acétone, etc. L'auteur fait ressortir dès le début de son ouvrage le développement de l'industrie

(1) *Spechsaal.*

de la carbonisation du bois dans les pays les plus importants. Ce n'est qu'après quelques renseignements historiques précédant ces données économiques qu'il décrit la carbonisation du bois.

Tous les bois ne fournissent pas le même rendement il est donc important de faire d'abord l'étude des bois et des matières premières pour la carbonisation du bois. Les modifications chimiques éprouvées par le bois soumis à la distillation sèche font l'objet d'un chapitre spécial. L'auteur s'est étendu longuement, et avec raison, sur la disposition des usines de carbonisation du bois et la manière de conduire l'opération. On trouvera dans le chapitre IV des exemples développés et des documents économiques fort intéressants concernant la carbonisation des bois à feuilles larges, aciculaires, en sciure, ainsi que les procédés à suivre. Les dispositions générales d'une usure de carbonisation du bois et les conditions et frais d'établissements ainsi que le calcul du rendement d'une usine de carbonisation de bois n'ont pas été laissés de côté, ils forment les titres de deux chapitres qui ne le cèdent pas en intérêt à ceux qui les précèdent. L'avant dernier chapitre nous décrit le traitement des produits bruts de la carbonisation du bois : traitement du goudron, du pyrolignite de chaux ; préparation de l'acétate de soude, de l'acide acétique, de l'acétone, du chloroforme, de l'iodoforme, de l'alcool méthylique sous ses diverses formes. Le dernier chapitre est consacré à l'analyse ; on y trouvera réunis avec les détails nécessaires tous les documents indispensables : Essai des matières premières, telles que la chaux et l'acide sulfurique et analyse des produits fabriqués (acétate de chaux, vinaigre de bois, acétone, acide acétique, esprit de bois, méthyle).

Ce rapide exposé des matières traitées dans le volume, permet d'en comprendre l'intérêt industriel, nul doute qu'il ne sera bien accueilli.

Chemical Technology and analysis of Oils, Fats, and Waxes ; by Dr J. Lewkowitsch, 3e édition entièrement revue et augmentée avec 88 figures et de nombreuses tables. — 2 volumes, 36 sch. — Macmillan et Co Limited, éditeurs, Londres.

Les lecteurs du *Moniteur Scientifique* ont été tenus au courant des recherches de M. Lewkowitsch, au fur et à mesure de leur apparition.

Nul n'était plus capable que lui d'écrire un traité complet, au courant des plus dernières publications, sur les huiles, les corps gras et les cires.

Le présent ouvrage quoique portant le même titre que les éditions précédentes est plutôt un nouveau traité qu'une 3e édition. Il a été entièrement remanié et est en même temps devenu indispensable aux fabricants par le nouveau côté technique qu'on y trouve.

La partie analytique qui, dans les précédentes éditions constituait la partie principale de l'ouvrage, forme sensiblement aujourd'hui le premier volume, alors que le second volume est consacré à la partie technique, c'est-à-dire à la préparation industrielle des huiles et des graisses. Les premiers chapitres donnent une énumération sommaire des propriétés de chaque huile, graisse et cire, leur mode de préparation, de purification, composition chimique, recherche des falsifications et leurs usages industriels. C'est surtout dans les deux derniers chapitres du second volume que se trouvent décrits les procédés employés dans la fabrication des huiles et des corps gras. On trouve en outre dans les deux volumes un grand nombre d'indications qui n'ont encore paru nulle part.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1904

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

Essai de transmissibilité de l'épithélioma humain chez le rat; par les Drs Dagonet et Mauclairé.

Contribution à l'étude de la fièvre typhoïde; par le Prof. W. Ebstein.

Biologie :

Ivanov : Formation du sucre dans un foie isolé pendant le passage à travers les vaisseaux hépatiques du liquide Binger Locke. — A. Schittenhelm : Formation de l'acide urique dans les extraits de tissus.

Pathologie :

Respiration de Cheyne-Stokes dans le coma diabétique et respiration de Kussmaul dans l'urémie ; par le Prof. Ebstein. — Rhumatisme tuberculeux ankylosant ; par Poncet et Leriche. — Goloubine : Présentation d'un malade 10 mois après l'opération de Talma Morisson. — Alexandrov : Les récidives de lithiase urinaire chez les enfants.

Bactériologie :

Du saccharomycès neoformans San Felice ; par Soloviov. — Calamida : Sur l'hémolysine du bacille du choléra des poules.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1904

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

Avis divers 178

Gutta-Percha provenant des établissements du détroit de Malacca 179
- Description des échantillons 179
- Analyse chimique 180
- Estimation, évaluation commerciale. . . 181
- Conclusion 181
- Extraction de la Gutta-Percha des feuilles 181

Industrie chimique à Bilbao 182

Production de térébenthine aux Etats-Unis 183

Prix du camphre brut et de l'essence de camphre à Formose 183

Bibliographie 183

Technisch-Chemisches Jahrbuch 1902; von Dr Rudolf Biedermann. 183

Le graissage industriel; par Paul Tétedoux et Georges Franche 183

Notes et formules de l'ingénieur 183

Les roues dentées. Notions théoriques et tracés pratiques à l'usage des ouvriers mécaniciens et des élèves des écoles et des cours professionnels; par A. Jally, inspecteur de l'enseignement manuel. 183

Les amalgames et leurs applications; par Léon de Mortillet, ingénieur des arts et manufactures 183

Petites nouvelles 183

Conservatoire nationale des Arts et Métiers ; Cours publics et gratuits de Sciences appliquées aux Arts ; Année 1904-1905 183

Règlement français récent sur les brevets, conventions internationales et lois nouvelles sur les brevets, marques et modèles, 1904-1905 184

Annonces 185-190

Table alphabétique des matières contenues dans le *Mercure Scientifique* (année 1904). I

Table des auteurs II

GUTTA-PERCHA
PROVENANT DES ÉTABLISSEMENTS DU DÉTROIT DE MALACCA

(*Board of trade*, mars 1904, p. 14).

Ces échantillons ont été envoyés de Penang dans le but de les faire examiner au point de vue de leur composition chimique et de leur valeur commerciale.

Voici la description des spécimens :

1° Echantillon de gutta-percha et environ 50 livres de feuilles séchées, de l'espèce de Palaquium (*Palaquium pustulatum ?*), connu dans l'état de Pérak sous le nom de « gutta Taban Putih ».

2° Echantillon de « gutta Simpor » (*Palaquium maingayi*) ;

3° Echantillon de « gutta Taban Chaia » (*Palaquium polyanthum ?*) ;

4° Echantillon de gutta Minjato » (*Bassia sp.?*) venant des îles Langkawi ;

5° Echantillon de « gutta Susu » (*Dyera sp.*), des îles Langkawi ;

6° « Gutta Taban Merah » (*Palaquium gutta*) provenant des forêts de Pénang.

Les numéros 1, 2, 3 et 6 ont été récoltés sous la surveillance d'employés européens des forêts, pour pouvoir être sûr de leur authenticité.

Ils représentent donc les produits des différentes espèces de Palaquium, et cela, sans addition de corps étrangers.

On insistait surtout pour avoir des renseignements sur les échantillons de 1 à 5, et parmi ceux-ci on indiqua le numéro 1, gutta Taban Putih, comme le plus important. Cette gutta provient d'un arbre, probablement le *Palaquium pustulatum*, bien que l'espèce en soit un peu incertaine pour le moment, qui est le plus abondant de tous les Palaquiums dans l'Etat de Perak, car il pousse sur des hauteurs de plus de 2 000 pieds. Si la gutta, fournie par cette espèce, était reconnue de bonne qualité, on se proposait d'établir des plantations très étendues de ces arbres.

On a beaucoup proposé, ces dernières années, d'extraire la gutta des feuilles des Palaquiums. On obtient ainsi dans les plantations, une récolte plus précoce qu'avec l'autre manière. C'est pour cette raison que les échantillons de gutta Taban Putih furent envoyés à examiner.

Description des échantillons

N° 1 : Gutta Taban Putih, provenant du *Palaquium pustulatum ?*

Le spécimen était une masse conique qui présentait extérieurement une couleur bizarre variant du brun au noir bleuâtre, mais quand on le coupait l'intérieur était presque blanc. Il était dur, très tenace et contenait très peu de matières étrangères. Il devenait mou dans l'eau chaude, devenait plastique, mais sans coller aux doigts, et pouvait être facilement moulé, après quoi il reprenait sa condition première en le laissant reposer.

N° 2 : Gutta Simpor, venant du *Palaquium Maingayi ?*

Celui-ci était un gâteau circulaire, brun-clair extérieurement, mais blanchâtre à l'intérieur. Il avait une odeur de cannelle prononcée et contenait une certaine quantité de matières végétales étrangères. La masse était dure, mais les portions intérieures étaient facilement friables, tandis que les couches extérieures étaient plus fermes et comme laminées. La plus grande partie de l'échantillon se réduisait facilement en poudre grossière dans un mortier. Dans l'eau chaude, il devenait plastique, mais sans coller, et l'eau prenait une teinte légèrement jaunâtre. En le laissant alors reposer, il durcissait un peu, mais manquait de ténacité et se cassait facilement quand on le pliait.

N° 3 : Gutta Taban Chaia, venant du *Palaquium Polyanthum ?*

Le spécimen était une masse ronde qui était brune extérieurement, mais plus claire à l'intérieur. Elle contenait une petite quantité de matière végétale. La masse était dure et présentait une grande tenacité. Quelques petits morceaux étaient légèrement élastiques et se ramollissaient légèrement à la chaleur de la main. Placé dans l'eau chaude, le spécimen se conduisait exactement comme le précédent, mais présentait une plus grande ténacité après le refroidissement.

N° 4 : Gutta Minjato, du *Bassia sp.* ? Vient des Langkawi.

L'échantillon était un gâteau rectangulaire, brun foncé en dehors, mais brun clair à l'intérieur. Il présentait un aspect laminaire quand on le coupait et contenait une petite quantité de matière végétale. La masse était dure, mais les petits fragments étaient facilement friables et pouvaient être réduits en poudre grossière dans un mortier. Quand on le mettait dans l'eau chaude on obtenait une masse très molle collant aux doigts, qui communiquait à l'eau une légère teinte jaunâtre. Après avoir été ainsi traitée, elle restait flexible pendant quelque temps, puis devenait dure et cassante, se brisant facilement avec une cassure nette.

N° 5 : Gutta Susu provenant du *Dyera sp.* Vient des îles Sangkawi.

Celui-ci était un gâteau plat, rond, blanc sale à l'extérieur, mais complètement blanc à l'intérieur, et presque complètement exempt de matières végétales à l'intérieur. Cette gutta est probablement identique au « Pontianac » commercial (voir *Imperial Institute*, bulletin, vol. I, p. 65), auquel il ressemble tout à fait comme aspect. La masse de l'échantillon était dure, mais de petits fragments pouvaient être moulés dans les doigts devenant légèrement collant. Trempé dans l'eau chaude, elle devient molle, plastique, mais colle plutôt aux doigts. Abandonnée ensuite elle ne durcit que légèrement.

N° 6 : Gutta Taban Merah du *Palaquium gutta*, venant des forêts des Penang.

Celle-ci était une masse ronde, présentant un aspect grêlé, la couleur variant du brun clair à une teinte presque blanche. Il contenait une bonne quan-

tité de matières végétales, principalement des morceaux d'écorce. La matière était très dure et très tenace. Elle se ramollissait dans l'eau chaude, devenant très plastique, mais ne collant pas. En la laissant reposer elle reprenait sa condition première.

ANALYSE CHIMIQUE

Les échantillons soumis à l'analyse chimique à la Section technique et scientifique de l'Impérial Institute, ont donné les résultats suivants :

Numéros	Variété de Gutta Percha Nom indigène Origine botanique	Eau %	Gutta %	Résine %	Cendres (y compris impuretés) %	Impuretés et matières insolubles %	Caractéristique de la Gutta	Caractéristique de la résine
1	Gutta Tabran Putih . . . *Palaquium pustulatum?*	7,5	35,6	49,5	7,4	0,72	Brun clair, solide.	Blanche dure.
2	Gutta Simpor . . . . . . *Palaquium Maingahi.*	1,2	44,9	45,5	8,4	2,13	» »	» »
3	Gutta Taban Chaia . . . . *Palaquium polyanthum?*	1,2	52,0	43,4	3,4	1,61	Brun clair, qualité plutôt meilleure ques les nos 1 et 2.	Brun jaunâtre, dure et translacide.
4	Gutta Minjato. . . . . . . *Bassia sp?*	2,6	22,4	70,1	4,9	0,66	Brun clair, friable et quelque peu comme de la cire.	Brun jaunâtre, dure et translucide.
5	Gutta Susu. . . . . *Dyera sp.*	19,5	1,9	69,8	8,8	0,71	Ne contenait pas de gutta.	Blanche molle.
6	Gutta Taban Merah. . . . *Palaquium Gutta.*	10,2	68,4	13,4	8,1	0,89	Couleur claire solide, qualité excellente.	Blanc jaunâtre, molle.

Pour pouvoir comparer, on a calculé le pourcentage pour la matière sèche de la gutta, de la résine et des impuretés, avec les résultats suivants :

	no 1	no 2	no 3	no 4	no 5	no 6
Gutta	38,5	45,5	52,6	23,0	2,4	76,0
Résine	53,5	46,0	44,0	72,0	86,7	15,0
Impuretés et matières inlubles	8,0	8,5	3,4	5,0	10,9	9,0
Cendres (y compris impuretés)	0,77	2,16	1,64	0,7	0,9	1,0

Ces résultats montrent que l'échantillon no 6 (gutta Taban Merah) qui possède la plus forte teneur en gutta, est d'une excellente qualité, et de beaucoup supérieur à tous les autres spécimens. Le no 1 contient un bien plus fort pourcentage de résine, et est, par conséquent, d'une qualité très inférieure au précédent. Toutefois la gutta qu'il contient est solide et de bonne qualité. Le no 2 est aussi une gutta-percha de qualité inférieure, par suite de la quantité de résine contenue, mais ici encore la gutta qui s'y trouve est de bonne qualité. Le no 3 est assez semblable aux nos 1 et 2, mais contient un peu moins de résine et sa gutta est plutôt de meilleure qualité. Les nos 4 et 5 ne sont pas de vraies gutta-percha puisqu'ils ne contiennent pas de vraie gutta. La « gutta » provenant du no 4 était friable et assez semblable à de la cire, possédant peu ou pas de solidité, tandis que le no 5, qui ressemble au Pontianac, ne contient pas de gutta, mais une quantité de matière, pareille à de la gomme élastique, qui se dissolvait avec la résine dans le traitement à l'éther. Ni l'un ni l'autre de ces échantillons ne peuvent servir à l'isolement.

Pour comparer avec les résultats qui vont suivre, on peut citer quelques analyses du Dr Obach sur des échantillons analogues de gutta-percha, dont l'origine botanique était connue (voir *Journal of the Society of arts*, vol. XLVI, p. 125 et 127).

SPÉCIMENS DE GUTTA-PERCHA RAPPORTÉS DE PERAK PAR M. LÉONARD WRAY JUNIOR ET PRÉSENTÉS AU ROYAL BOTANICAL GARDEN, KŒW, EN 1883-1884 (Analysés en 1885).

Variété de Gutta-Percha nom indigène	Origine botanique donnée par M. Wray	Aspect	Eau %	Gutta %	Résine %	Impuretés %	Caractère de la Gutta	Caractéristiques de la résine
Getah Taban Putih (blanc).	*Dichopsis polyantha* (Benth.)	Blanc, propre	1,0	47,0	48,4	3,6	Brun clair élastique	Brun clair cassante
Getah Taban Simpor. . .	*Dichopsis Maingayi* (Clarke)	Presque blanc, propre friable	1,2	23,1	71,5	4,2	Brun clair rosé élastique	Très clair, dure
Getah Taban Chaier (liquide)	*Dichopsis pustulata* (Helmsley)	Blanc, dense propre	1,7	45,3	49,6	3,4	Brun clair élastique	Brun clair, très cassante
Getah Taban Merah (rouge).	*Dichopsis Gutta* (Benth. et Hook.)	Très clair rosé, propre	1,4	77,1	16,9	4,6	Rosé clair élastique excellent.	Jaune brunâtre, très dure

Un second et plus gros échantillon de Getah Taban Simpor, provenant du *Dichopsis Maingayi*, fut envoyé à Kew, par M. Wray, en 1886. A l'analyse, il donna 31,2 % de gutta, et 62,3 % de résine. Il était, par conséquent, de meilleure qualité que le premier spécimen.

Spécimen de Gutta-percha obtenu par le Dr Obach de M. H.-N. Ridley en 1892

Getah Taban Merah. . .	*Dichopsis Gutta* (Benth)	16,1	66,7	14,0	6,2	Brun clair rosé propre, dense	Clair rosé très solide	Dure, brun rouge translucide

Les résultats de l'analyse chimique de la présente série d'échantillons concordent généralement avec les analyses que nous venons de donner. L'échantillon de guttah Taban Putih, analysé par le Dr Obach, était plutôt de meilleure qualité que celui dont nous nous occupons maintenant ; tandis que les échantillons actuels de gutta Simpor et de gutta Taban Chaia sont certainement meilleurs que les premiers spécimens. On ne remarquera que les origines botaniques du gutta Taban Putih et du gutta Taban Chaia.

Estimation, évaluation commerciale

Les échantillons furent soumis à un essai technique et évalués par des manufacturiers qui emploient de grandes quantités de gutta-percha. D'après leur rapport, le résultat de leur examen fut qu'ils estimaient les échantillons de la manière suivante :

No 1. Gutta Taban Putih 2 sh. la livre (2 fr. 50 pour 453 gr.).
No 2. Gutta Simpor 1 sh. 6 pence la livre (1 fr. 85 pour 453 gr.).
No 3. Gutta Taban Chaia 2 sh. 4 pence la livre.
No 4. Gutta Minjato ne peut être employé comme isolant.
No 5. Gutta Susu ne peut être employé comme isolant.

Le prix atteint par ce dernier échantillon peut être considéré comme étant celui des meilleures guttas-perchas (il est sujet à des fluctuations). Il en résulte que la gutta Taban Putih n'atteint que le tiers de sa valeur. On remarquera aussi qu'on estime plus la gutta Taban Chaia que la gutta Taban Putih. La gutta Susu aurait la valeur du Pontianac.

Conclusion

Ces recherches ont donc démontré que la gutta Taban Putih est d'une qualité très inférieure à la gutta Taban Merah.

Dans cet étude, nous n'avons pas eu de renseignements sur le rendement des deux arbres, mais des renseignements antérieurs font savoir que les deux espèces sont pareilles sous ce rapport. Il en résulte qu'il sera toujours préférable, au point de vue financier, de prendre la gutta Taban Merah toutes les fois où on se trouvera dans le cas de pouvoir cultiver au choix l'une ou l'autre. Puisque la gutta Taban Putih pousse à des altitudes plus hautes que les autres arbres, on pourra faire des plantations supplémentaires dans les districts convenables.

Les arbres donnant la gutta Taban Chaia peuvent aussi être l'objet de nouvelles recherches pour voir si on peut les cultiver dans les districts où ne peuvent pas être cultivés les arbres du Taban Merah, puisque la gutta-percha qu'ils donnent paraît être d'une qualité légèrement supérieure à celle de la gutta Taban Putih.

Extraction de la gutta-percha des feuilles

Environ 50 livres (de 453 grammes) de feuilles de l'arbre donnant la gutta Taban Putih, nous avaient été envoyées pour rechercher la quantité de gutta-percha qu'on pourrait en retirer, et pour voir s'il était possible de l'extraire d'une manière rémunératrice. Il faut remarquer que la gutta Taban Putih extraite de l'arbre est très inférieure à celle donnée par l'arbre pour la gutta Taban Merah ; il est donc probable qu'il en sera de même pour la gutta extraite des feuilles de ces deux arbres. Le problème qui consiste à extraire la gutta des feuilles n'a pas encore été résolu d'une façon satisfaisante, car il est difficile ; il serait donc utile en ce moment de trouver un procédé commode pour employer les feuilles des arbres qui donnent la meilleure gutta.

Les feuilles furent broyées en poudre grossière et furent épuisées par différents dissolvants de diverses manières. Le résultat fut environ 2 % de gutta pure et une grande quantité de substances résineuses. Cette gutta présentait de bonnes propriétés physiques. L'échantillon de gutta Taban Putih extrait de l'arbre contenait 35,6 de gutta pure, par conséquent, étant donné ce que les feuilles ont fourni de gutta pure, ces dernières en fournissent les 5,6 % de ce que donne l'arbre.

Il est toutefois probable que le rendement des feuilles sèches envoyées en Europe doivent donner un rendement inférieur à celui qu'on obtiendrait sur place. La gutta qui se trouve dans les feuilles y est à l'état très divisé, ce qui leur permet de s'oxyder facilement en donnant des matières résineuses. Il en résulte que pendant le transport la quantité de gutta varie. D'après certains documents, quand on opère sur place on peut obtenir 9 à 10 % de gutta par épuisement avec des dissolvants.

La possibilité d'extraire la gutta des feuilles a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années, et beaucoup de procédés, dont plusieurs brevetés, ont été exposés. La plupart de ces traitements se basent sur les dissolvants, mais plusieurs emploient des procédés mécaniques. Plusieurs de ces procédés d'extractions ont été exploités en Europe au point de vue commercial, mais, pour des raisons diverses, elles n'ont pas eu le succès financier désiré, et nous croyons qu'à l'heure actuelle toutes les fabriques établies en Europe ont suspendu pratiquement leurs opérations.

Il semble, d'après ces résultats, que pour faire réussir un procédé il faudra l'essayer sur place, et il sera nécessaire d'étudier les meilleures conditions

convenant à la localité choisie. Beaucoup des procédés qui ont été indiqués sont basés sur les dissolvants bouillant à basse température, ce qui serait très difficile à employer sur une grande échelle dans les pays tropicaux. A ce point de vue, un procédé mécanique serait bien préférable si on pouvait en trouver un bon. On dit que la gutta obtenue par procédé mécanique est de meilleure qualité que par les dissolvants, mais le rendement serait bien inférieur. Il serait heureux qu'on put déterminer ce fait définitivement, et alors on pourrait faire des essais pour voir si on ne pourrait pas augmenter le rendement par un traitement approprié.

Un procédé qu'on peut indiquer comme devant être essayé est basé sur la digestion et le broyage des feuilles, en présence d'eau chaude, par une machine convenable. On pourrait, par ce procédé, séparer facilement la gutta-percha et la nettoyer des impuretés végétales. Des machines ont été fabriquées pour extraire la gomme élastique de l'écorce par ce procédé, et sont actuellement employées dans le Congo français pour l'extraction de la « noot-rubber » (gomme élastique de racine). Si un pareil procédé, convenablement modifié, pouvait être employé pour extraire la gutta-percha des feuilles, il serait préférable et moins cher que celui des dissolvants.

Il paraît que différents procédés sont actuellement à l'essai dans l'Orient, et leurs résultats nous fourniront des indications sur les avantages qu'ils ont, tant au point de vue financier qu'au point de vue commodité. Il serait peut-être préférable, avant de faire des essais en grand dans la colonie des Détroits, d'attendre le résultats de ces tentatives, et, en attendant, de faire des recherches sur les procédés mécaniques convenables, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut.

Un autre point important est la possibilité de se procurer régulièrement un approvisionnement de feuilles suffisant pour rendre l'exploitation rémunératrice. Il semble probable que, quelque soit le procédé adopté, il ne pourrait être employé efficacement que dans les plantations très étendues des arbres, et même, dans ce cas, il faudrait savoir jusqu'à quel point il serait avantageux d'arracher les feuilles des arbres cultivés, dans le but d'en extraire la gutta-percha. Nous laisserons toutefois le verdict sur cette question aux gens compétents de l'endroit.

En présence de la grande supériorité de la gutta Taban Merah sur les autres espèces, il serait préférable, dans les expériences futures, de se servir des feuilles de cet arbre qui donneront, suivant toute probabilité, de meilleurs résultats.

INDUSTRIE CHIMIQUE
A BILBAO (ESPAGNE)

(*Journal of the Society of chemical industry*, **1904**, p. 566)

Deux usines, fabricant du coke suivant les procédés Simon-Carrès et Semet-Solvay, ont produit en 1903, 5 017 tonnes de goudron qui furent vendues aux distilleries de Elorriata. Celles-ci ont distillé 6 194 tonnes de goudron qui ont donné 2 141 tonnes de créosote et 3 832 tonnes de brai. 836 tonnes de créosote furent employées dans le pays, 1 094 tonnes furent expédiées en France par bateau et 209 tonnes, en Algérie. Tout le brai fut employé pour les usages du pays.

Les usines citées plus haut produisirent aussi 1 753 tonnes de sulfate d'ammoniaque dont la plus grande partie est envoyée dans le sud de l'Espagne, bien qu'une petite quantité soit employée sur les lieux.

L'acide sulfurique destiné à la fabrication du sulfate d'ammoniaque est fourni par deux importantes usines qui existent ici et qui fournissent également les fabriques de savon, les raffineries de pétrole, et les usines de nitroglycérine et de superphosphate.

De grandes quantités de superphosphate sont envoyées à l'intérieur, car les fermiers commencent à se rendre compte de son utilité.

On a fabriqué 20 tonnes de phénol l'an dernier, qui furent expédiées en Allemagne.

En Espagne, un monopole a été concédé en ce qui concerne les explosifs et les cartouches chargées, le gouvernement toutefois s'étant réservé le droit d'importer les munitions pour les besoins militaires.

En 1902 l'exploitation de la térébenthine, des résines etc. était énergiquement conduite par une entreprise de Bilbao, formant une compagnie qui a acheté toutes les petites propriétés de sapins et de pins.

Les plantations de pins sont situées dans la vieille Castille et on y cultive environ 6 000 000 d'arbres. Cette année-là on produisit 2 540 tonnes de térébenthine, 1 706 tonnes de colophane, sans compter d'importantes quantités de résine et d'huiles résineuses.

L'année dernière la production de 17 usines fut de 3 146 tonnes de térébenthine et 10 825 tonnes de colophane. Pendant cette même période la vente fut de 2 868 tonnes de térébenthine et de 9 524 tonnes de colophane. La meilleure qualité de ce dernier produit est exportée alors que la térébenthine est employée dans le pays dont la consommation dépasse la production. Les prix suivent généralement ceux des marchés étrangers.

La culture de la betterave et la fabrication du sucre de betterave fut entreprise après la perte des colonies espagnoles dans les provinces de Santander, Burgos et Logrono. On créa tant d'usines avec des outillages perfectionnés, très chers, que bientôt la production ne put suffire à fournir l'alimentation des usines, et dans bien des cas cet état de choses occasionna des désastres. Il se forma alors des trusts pour maintenir les prix qui sont assez élevés. Les propriétaires d'exploitations de cannes à sucre dans le sud de l'Espagne ne se joignirent pas aux trusts en qualité des membres mais enfin ils acceptèrent l'engagement que les meilleurs producteurs de sucre ne fabriqueraient pas plus de 80 500 tonnes par an et les autres un total de 9 500 tonnes, ce qui en tout ferait environ 90 000 tonnes, ce qui couvrirait d'après les calculs, la consommation annuelle de l'Espagne.



PRODUCTION DE TÉRÉBENTHINE
AUX ÉTATS-UNIS

(*Chemische Industrie*, **1904**, 134).

Les espérances que l'on avait fondées aux Etats-Unis d'Amérique sur la nouvelle méthode d'extraction de la résine de pin par l'emploi du *Cup system* paraissent se réaliser. D'après une notice du *Boston Evening Transcript*, le nombre des *cups*, de 20 000 en 1901, est monté à 400 000 en 1902 et à 3 000 000 en 1903. L'extension dans le Sud de la nouvelle méthode a été telle que la livraison des pots de terre n'a pu être faite entièrement et que l'on a dû refuser plus de deux millions de pots commandés.

PRIX DU CAMPHRE BRUT
ET DE L'ESSENCE DE CAMPHRE A FORMOSE

(*Chemische Industrie*, **1904**, 331).

Les prix à Formose payés aux producteurs de camphre et d'essence de camphre ont été, du 4 mars 1904 au 1er avril :

Camphre de 1re qualité,	26,0 à 30,0	yens les	100 kins.
» 2e »	23,4 à 24,3	»	»
» 3e »	21,0 à 24,3	»	»
Essence	14,3 à 15,0	»	»

1 yen = 5 fr. 10 ; 1 kin = 0 kil. 6

BIBLIOGRAPHIE

Technisch-Chemisches jarbuch 1902, von Dr Rudolf Biedermann, Braunschweig, Friedrich Vieweg. und Sohn 1904. Prix 15 m.

Cet ouvrage de 656 pages, avec 72 figures dans le texte est un abrégé très complet de tout se qui a paru en Chimie industrielle pendant l'année 1902. — Toutes les branches de cette Industrie ce trouvent publiées en revue dans cet ouvrage, qui se termine par un index des Brevets puis dans l'année.

Le graissage industriel, par Paul Tétedoux et Georges Franché. — E. Bernard, imprimeur-éditeur, Paris, 1904, 29, quai des Grands Augustins. Ouvrage de 216 pages à l'usage des industriels constructeurs, mécaniciens, ingénieurs, permettant à ceux-ci de réduire au minimum la lubrification des machines.

Après avoir passé en revue les progrès réalisés dans la question du *graissage* et indiqué les conditions générales auxquelles les matières employées doivent satisfaire pour constituer de bons *lubrifiants*, les auteurs décrivent la majorité des *appareils modernes*, l'ensemble des *installations* et consacrent un chapitre à l'*automobilisme* et un autre aux *risques professionnels* et aux *précautions préventives*.

La librairie E. Bernard, 29, quai des Grands Augustins, met en vente la 14e édition des **Notes et formules de l'ingénieur.**

Cette nouvelle édition élégamment reliée en cuir souple a été, comme les précédentes, soigneusement revue, corrigée et augmentée, elle comprend actuellement 1832 pages avec 1350 figures. Le prix reste quand même fixé à 12 fr. 50 pour Paris et 13 fr. 50 franco pour la province et pour l'étranger.

Nous signalons tout particulièrement à nos lecteurs l'heureuse idée de l'éditeur qui, désirant faire bénéficier MM. les ingénieurs qui possèdent d'anciennes éditions des améliorations apportées à la 14e, reprendra toutes les vieilles éditions dans quelqu'état soient-elles au prix de 6 fr. 25 franco Paris. Pour la province et l'étranger envoyer 7 fr. 25 afin de recevoir la nouvelle édition franco.

Les roues dentées. Notions théoriques et tracés pratiques à l'usage des ouvriers mécaniciens et des élèves des écoles et des cours professionnels, par A. Jally, inspecteur de l'enseignement manuel, E. Bernard, éditeur, Paris, 1904, 1 vol. de 148 p. avec 89 figures dans le texte et 5 planches.

Les amalgames et leurs applications, par Léon de Mortillet, ingénieur des arts et manufactures, 1 broch. de 52 fr. — Bernard Tignol, éditeur, Paris, 53 *bis*, quai des Grands-Augustins.

Le but de cet ouvrage a été de condenser les données sur les combinaisons du mercure avec les métaux, leur préparation, leurs propriétés et leur utilisation.

PETITES NOUVELLES

Conservatoire national des Arts et Métiers.

COURS PUBLICS ET GRATUITS DE SCIENCES APPLIQUÉES AUX ARTS

Année 1904-1905.

Voici quelques cours qui peuvent intéresser nos lecteurs.

Mécanique appliquée aux arts.

Les lundis et jeudis à neuf heures un quart du soir.

M. E. Sauvage, professeur. Le cours a commencé le jeudi 3 novembre.

Généralités, unités.

Appareils de mesures, indicateurs, dynamomètres.

Constitution générale des machines.

Machines à vapeur ; Historique. — Théorie générale. — Distribution de la vapeur. — Volants et régulateurs. — Détails sur les principaux organes, graissage. — Divers types de machines fixes et locomobiles. — Condenseurs.

Electricité industrielle.

Les mercredis et samedis, à huit heures du soir.

M. Marcel Deprez, professeur. Le cours a commencé le samedi 5 novembre.

Etude des lois fondamentales de l'électricité et du magnétisme au point de vue spécial de leur application à l'industrie. — Lois de la transmission de l'énergie sous toutes ses formes au moyen de l'électricité. — Appareils destinés à la mesure des grandeurs électriques. — Théorie générale des machines destinées à produire un courant électrique au moyen d'un travail mécanique ou inversement.

Métallurgie et travail des métaux.

Les mardis et vendredis, à huit heures du soir.

M. U. Le Verrier, professeur. Le cours a commencé le vendredi 4 novembre.

Situation des industries minières et métallurgiques. — Notions sommaires sur la géologie et l'exploitation des mines. — Gisements des combustibles des minerais métalliques. — Conditions de la production métallurgique dans les différents pays. — Histoire industrielle de chaque métal.

Chimie agricole et analyse chimique.

Les mercredis et samedis, à huit heures du soir.

M. Th. Schlœsing, professeur. Le cours a commencé le samedi 5 novembre.

M. Th. Schlœsing fils, remplaçant.

I. *Chimie agricole* : Etude de l'atmosphère considérée comme source d'aliments des plantes. — Notions de microbiologie.

Etude des sols agricoles : Constitution, propriétés, dosage des principes fertilisants.

II. *Analyse* : Analyse des gaz. — Analyse des diverses matières agricoles.

Chimie industrielle.

Les mardis et vendredis, à neuf heures un quart du soir.

M. E. Fleurent, professeur. Le cours a commencé le vendredi 4 novembre.

I. *Industrie chimique minérale* : Généralités. — Soufre. — Pyrite et acide sulfurique. — Sel marin. — Composés ammoniacaux. — Sulfate de soude et acide chlorhydrique. — Soude et chlore. — Potasses. — Nitrates et acides nitrique. — Engrais chimiques. — Produits divers : Prussiates, aluns, etc.

II. *Emploi des matières végétales* : Constitution et composition. — Emplois alimentaires. — Bois : Procédés de conservation. — Meunerie : Procédés de la moûture moderne : farines diverses.

Chimie appliquée aux industries.

DES CHAUX ET CIMENTS, DE LA CÉRAMIQUE ET DE LA VERRERIE

Chaire vacante.

Chimie appliquée aux industries.

DE LA TEINTURE, DU BLANCHIMENT, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS.

Chaire vacante.

Filature et tissage.

Les mardis et vendredis à huit heures du soir.

M. J. Imbs, professeurs. Le cours a commencé le vendredi 4 novembre.

Fibres textiles et leurs origines : Leurs propriétés générales et particulières. — Assemblage continu des fibres par torsion et fil textile en général. — Titrage et épreuve des fils. — Soie et fils de soie. — Opérations préparatoires des fibres discontinues. — Préparations de filature, cardages, peignages, étirages.

Agriculture.

Les mardis et vendredis, à neuf heures du soir.

M. L. Grandeau, professeur. Le cours a commencé le vendredi 4 novembre.

Conditions fondamentales de la production agricole. — Sols. — Opérations culturales, labours, drainage, irrigation. — Outillage agricole. — Engrais. — Champs d'expériences. — Prairies naturelles et artificielles. — Vignes et cultures arbustives.

Cultures industrielles : betteraves, tabac, houblon, etc. — Cultures maraîchères.

Règlement français récent sur les brevets, conventions internationales et lois nouvelles sur les brevets, marques et modèles, 1904-1905.

Règlement français sur les brevets d'invention

Art. 2. — Les descriptions (annexées aux demandes de Brevets d'invention et de Certificats d'addition), *seront rédigées correctement*, en langue française, aussi brièvement que possible, sans longueurs ni répétitions inutiles. *Elles devront avoir le caractère d'une notice impersonnelle.*

Elles seront écrites à l'encre ou imprimées en caractères nets et lisibles, sur un papier de format uniforme de 33 *centimètres sur* 21 *centimètres, avec une marge de 4 centimètres. Elles ne seront écrites ou imprimées (original et duplicata) que sur le recto de la feuille.*

Les descriptions ne devront pas dépasser 500 *lignes de* 50 *lettres chacune.*

Aucun dessin ne devra figurer dans le texte ni en marge des descriptions.

Sous le titre de « Résumé », *la description sera terminée par un résumé aussi concis que possible des points caractéristiques de l'invention. Le résumé sera énonciatif et non descriptif.*

Art. 3. — *La description de l'invention devra être limitée à un seul objet principal* avec les objets du détail qui le constituent et les applications qui auront été indiquées.

Art. 4. — *Les dessins seront exécutés* selon les règles du dessin linéaires sans grattage ni surcharge, *sur des feuilles de papier ayant les dimensions suivantes :* 33 *centimètres de hauteur sur* 21 *centimètres ou* 42 *centimètres de largeur avec une marge intérieure de* 3 *centimètres,* de sorte que le dessin soit compris dans un cadre de 29 centimètres sur

17 centimètres, ou 29 centimètres sur 38 centimètres. *Ce cadre devra être constitué par un trait unique de un demi millimètre d'épaisseur environ.*

Le duplicata sera tracé à l'encre, en traits réguliers, pleins (continus ou pointillés) et parfaitement noirs, sur papier bristol ou autre papier, complètement blanc, fort et lisse, permettant la reproduction par un procédé dérivé de la photographie. Aucunes teintes plates, ombres ou lavis ne devront être apposés ; les coupes seront indiquées par des hachures très régulières, suffisamment espacées et accentuées.

L'original pourra être exécuté sur une toile ou sur papier et porter des teintes.

Les dessins ne contiendront aucune légende ou indication, timbre, signature ou mention d'aucune sorte, *autre que le numéro des figures et les lettres ou chiffres dv référence, dont la hauteur sera de* 3 *à 8 millimètres.* On ne devra employer que des caractères latins. *Les lettres ou chiffres de référence, qui devront être de dimensions uniformes et très correctement dessinés,* pourront être pourvus d'un exposant dans des cas exceptionnels.

Conventions nationales

A la date du 1er octobre 1904, les pays suivants : France, Belgique, Allemagne, Espagne, Grande-Bretagne, Italie, Pays-Bas, Portugal, Serbie, Suisse, Danemark, Norvège, Suède, Tunisie, Etats-Unis d'Amérique, Mexique, Brésil, République Dominicaine et Japon avaient adhéré à la Convention d'Union par laquelle il est établi que « Celui qui aura régulièrement fait le dépôt d'une demande de Brevet « d'invention, d'un dessin ou modèle industriel, « d'une marque de fabrique ou de commerce dans « l'un des Etats contractants, jouira, pour effectuer le « dépôt dans les autres Etats et sous réserve des « droits des tiers, d'un droit de priorité *pendant le « délai de douze mois pour les Brevets d'invention « et de quatre mois pour les dessins ou modèles in- « dustriels, ainsi que pour les marques de fabrique « ou de commerce.* »

*
* *

De même, à la date du 1er octobre 1904, les pays suivants : France, Belgique, Espagne, Suisse, Tunisie, Pays-Bas, Portugal, Italie et Brésil avaient adhéré à un arrangement international relatif aux Marques de fabrique et par lequel il est établi que les citoyens ou sujets de chacun de ces Etats qui auront d'abord fait enregistrer une marque de fabrique dans leur propre pays, pourront s'assurer la protection simultanée de cette même marque dans tous les pays ayant adhéré à l'arrangement, en faisant un dépôt unique à Berne.

Etats-unis

Suivant la législation maintenant en vigueur, un Brevet aux Etats-Unis est nul s'il a été déposé plus de douze mois après un premier dépôt fait dans un autre pays pour la même invention.

Angleterre

A partir du 1er janvier 1905, l'examen sur la nouveauté des inventions est applicable aux demandes de Brevets déposées dans ce pays. Mais l'examinateur n'a pas le droit de refus. Si l'inventeur n'arrive pas à écarter les objections de l'examinateur, et s'il maintient sa demande, le Brevet est délivré, mais avec une mention indiquant les documents antérieurs opposés par l'examinateur.

En outre, à partir du 1er janvier 1905, la durée du Brevet provisoire anglais n'est plus que de 6 mois au lieu de 9 mois. La durée du Brevet définitif est toujours de 14 ans.

Publié par MM. Lavoix et Mosès, 7, rue de Châteaudun, Paris (IXe).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ex-Directeur, Chef de Fabrication et Chef de Laboratoire dans grosse industrie chimique au courant de l'installation industrielle, montage d'usine et installation électrique, cherche emploi analogue.

S'adresser aux Bureaux du Journal. E.

CHIMISTE diplômé de la Faculté des Sciences de Paris, 24 ans, cherche emploi dans l'industrie.

Ecrire H, 18, Bureau du Journal.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 47 ans, 24 ans de pratique comme Chimiste et Directeur d'Usines, Lauréat de la Société Industrielle de Rouen, Médailles d'Or, Rouen-Bruxelles. Paris, E. U. de 1900. Produits pharmaceutiques. Petits produits chimiques. Couleurs minérales et végétales, etc., désire situation analogue ou Chimiste-Conseil.

Ecrire : Bureau du Journal, S. G. H. B.

CHIMISTE-INDUSTRIEL, 40 ans, marié et père de famille, s'étant occupé d'industries diverses, telles que ; Phosphates, Couleurs, Terres rares, Explosifs, etc., rompu au fonctionnement général des Usines, longtemps sous-directeur dans Société importante, demande situation d'Avenir ou Direction.

Possède les meilleures références.

S'adresser : Bureau du Journal : Initiales L. A. B. 331.

CHIMISTE (Docteur de l'Université de Leipzig), 32 ans, parlant plusieurs langues, élève du Professeur J. Wislicenus, cherche situation. Excellentes références.

S'adresser sous : C. W., Bureaux du Moniteur Scientifique.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1904)

A

Acide sulfurique. — Production de l'acide sulfurique, par M. G. Lunge, p. 72. — Syndicat des fabriques d'acide sulfurique en Russie, p. 168.

Acier. — Fabrication de l'électro-acier en Suède, p. 42.

Alcool. — Le trust de l'alcool en Allemagne, p. 20. — L'alcool en Pologne, p. 119. — Fabrication de l'alcool en Pologne, p. 169.

Aluminium. — L'usage de l'aluminium comme conducteur électrique, par John B. C. Kershaw, p. 69.

Amidon. — L'amidon à Hambourg, p. 22.

Ammoniaque. — L'ammoniaque et le nitrate de potasse en Allemagne, p. 10.

Arsenic. — L'arsenic dans l'Amérique du Nord, p. 89.

Asphalte. — Gisements d'asphalte de San-Valentino, p. 152. — Mines d'asphalte en Colombie, p. 167.

B

Baryte. — Etude sur l'industrie barytique, par M. Marcel P. S. Guédras, p. 147.

Bibliographie. — Manuel d'analyse chimique appliquée à l'essai des combustibles, minerais, métaux, alliages, sels et autres produits industriels minéraux, par Eug. Prost, p. 11. — Travaux pratiques de chimie organique ; méthodes de préparation des substances organiques enseignées au laboratoire de l'Université de Genève, par le Dr F. Ullmann, p. 11. — Traité des substances minérales, par Adolphe Carnot, p. 25. — Annuaire du bureau des Longitudes pour 1904, p. 26. — Diagrammes et surfaces thermodynamiques, par J.-W. Gibbs, p. 26. — Bulletin international ; Etudes chimiques et biologiques, par Bohuslav Rayman et Kurel Kruis, p. 26. — Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques ; son action sur le calomel, par Egide Pollacci, p. 26. — Physique du globe et de météorologie, par M. A. Berger, p. 43. — Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon, p. 59. — Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie, von Dr Kühling, p. 60. — Traité théorique et pratique de métallurgie générale, par L. Babu, p. 73. — Les canalisations électriques, par R. Wittebolle, p. 73. — Einführung in die physikalische Chemie, par von Dr Walker, p. 74. Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, p. 74. — Brasserie et malterie, par P. Petit, p. 90. — Essais des combustibles, par D. Sidersky, p. 91. — Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole, par Aimé Witz, p. 91. — Les nouveautés chimiques pour 1904, par C. Poulenc, p. 104. — Traité de métallurgie générale, par C. Schnabel, p. 105. — Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, p. 105. — L'énergie chimique primaire de la matière vivante, par M. le Dr Lœw, p. 106. — L'industrie de la soude. Chlorure de sodium. Carbonate et bicarbonate de sodium. Soude caustique. Sodium. Peroxyde de sodium, par Guillet L., p. 106. — Eléments de chimie inorganique, par le Prof. Dr W. Ostwald, p. 106. — Méthodes modernes de paiement des salaires, p. 107 — Traité des apprêts, et spécialement des tissus de coton, blancs, teints et imprimés, par Joseph Dépierre, p. 108. — Manuel méthodique de l'art du teinturier-dégraisseur, installation des établissements, machines, produits, exécution du travail, etc., par F. Gouillon , p. 123. — Abrégé de la chimie des Parfums, par Jeancard (P.) et Satie (Conrad), p. 139. — L'Océan, ses Lois et ses Problèmes, par M. J. Thoulet, p. 153. — Actualités scientifiques, 1904, par Max de Nansouty, p. 154. — Chemisch. technische Untersuchungsmethoden, von Dr Georg Lunge, p. 154. — Analyse des matières alimentaires et recherche de leurs falsifications, par Ch. Girard, p. 154. — Les engrais potassiques, leur application rationnelle en agriculture, par A. Couturier, p. 155. — Les nouveautés mensuelles en photographie, par les établissements Poulenc frères, p. 155. — L'ozone et ses applications industrielles, propriétés physiques, physiologie, production, actions chimique et microbiologique, applications, analyse ; par H. de la Coux, p. 155. — Précis de chimie industrielle, par Pierre Carré, p. 170. — Manuel de pratique mécanique à l'usage des chauffeurs d'automobiles, des mécaniciens et des amateurs, p. 170. — Les piles sèches et leurs applications, par A. Berthier, p. 170. — Traité pratique des emplois chimiques du bois, par N. Klar, p. 170. — Chemical Technology and analysis of Oils, Fats, and Waxes, by Dr J. Lewkowitsch, p. 171. — Technisch-Chemisches Jahrbuch, 1902, von Dr Rudof Biedermann, p. 183. — Le graissage industriel, par Paul Tètedoux et Georges Franche, p. 183. — Notes et formules de l'Ingénieur, p. 183. — Les roues dentées. Notions théoriques et tracés pratiques à l'usage des ouvriers mécaniciens et des élèves des Ecoles et des Cours professionnels, par A. Jally, p. 183. — Les amalgames et leurs applications, par Léon de Mortilet, p. 183.

Bismuth — La production de bismuth des Etats-Unis, p. 24.

C

Camphre. — Camphre et huile de camphre, p. 151. — Prix du camphre brut et de l'essence de camphre à Formose, p. 183,

Caoutchouc. — Commerce du caoutchouc à Zanzibar en 1902, p. 153.

Carbure de calcium. — Règlements pour le transport du carbure de calcium sur la Tamise, p. 131.

Céramique. — Lustres pour la porcelaine, p. 170.

Charbon. — Histoire de la production du charbon d'anthracite, p. 39. — Le charbon à Vladivostok, p. 40. — Gisements de charbon au Turkestan, p. 104.

Chimie. — Les connaissances des Chinois en chimie, par M. John Antenorid, p. 115.

Chromite. — La production de chromite aux Etats-Unis, p. 88.

Ciment. — L'industrie du ciment de Portland aux Etats-Unis, p. 36.

Coca. — Production de coca au Pérou, p. 151.

Coke. — La fabrication du coke et la production de ses sous-produits aux Etats-Unis, p. 116.

Commerce. — Le commerce de la France en 1903, p. 53. — Le commerce de la France en 1904, p. 133.

Couleurs. — Importation des teintures préparées et des couleurs en France, p. 54. — Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises, p. 54. — Importation des teintures préparées et des couleurs en France, p. 134. — Exportation des teintures préparées et des couleurs françaises, p. 134. — Exportation de couleurs de goudron de houille, à Bâle en 1901, p. 150. — Exportation de couleurs au rouge de fer venant de Perse, p. 150. — Commerce des couleurs en Grèce, p. 151.

Cuivre. — Les mines de cuivre de Roumanie, p. 25. — Le raffinage électrolytique du cuivre en 1902, par M. Titus Ulke, p. 52. — Raffineries électrolytiques de cuivre en exploitation aux Etats-Unis en 1902, p. 73. — Raffineries électrolytiques de cuivre en Europe, p. 89.

Cyanures. — La fabrication des cyanures, p. 36.

E

Engrais. — Pâture pour le bétail et engrais, à Pau, p. 25. — Importation des engrais, des os calcinés à blanc et du noir animal en France, p. 58. — Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal, p. 58 — Importation des engrais, des os calcinés à blanc, et du noir animal en France, p. 138. — Exportation française des engrais, des tourteaux, des os calcinés à blanc et du noir animal, p. 138.

Etain. — Découverte d'un filon d'étain dans le Queensland, p. 118. — Dépôts d'étain dans l'Alaska, p. 121.

F

Fer. — Relation entre les quantités de fer consommées et la prospérité nationale, p. 8. — Nouvelles mines de fer en Dalmatie, p. 104. — Production de fer aux Etats-Unis, p. 115 — Les gisements de minerai de fer à Varanger, p. 116. — L'industrie du fer dans la République Argentine, p. 122. — L'industrie du fer aux Philippines, p. 169.

G

Gutta-Percha. — Gutta-Percha provenant des établissements du détroit de Malacca, p. 179.

H

Huiles. — Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France, p. 56. — Exportation française des huiles, gommes, résines, espèces médicinales, p. 56. — Importation des huiles, gommes, résines et espèces médicinales en France, p. 136. Exportation française des huiles, gommes, résines, espèces médicinales, p. 136. — Huile d'olive espagnole, p. 164. — Huile de foie de morue de Norvège, p. 168.
Huiles éthérées. — La production d'huiles éthérées à Chypre, p. 149.

I

Industrie chimique. — L'industrie chimique en Allemagne, p. 89. — Industrie chimique à Bilbao, p. 182.
Iode. — L'iode au Chili, p. 42.

K

Kaolin. — Dépôts de kaolin en Australie, p. 123.

L

Lait. — La poudre de lait en Suède, p. 8.
Lithium. — La production du lithium aux Etats-Unis, p. 122.

M

Manganèse. — Le manganèse au Brésil, p. 120.
Menthol. — Les cristaux et l'huile de menthe au Japon, p. 36.
Mercure. — Transvaal ; Mines de mercure, p. 117.
Métallurgie. — Le convertisseur Manhés aux Etats-Unis, p. 88. — Sur quelques industries chimiques et métallurgiques en Espagne, p. 165.
Métaux rares. — Nouvelles notes sur la présence de métaux rares dans la Rambler Mine, Wyoming, par M. Wilbur C. Knight, p. 51.
Minerais. — La production minérale de Terre-Neuve, p. 22. — Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., en France, p. 57. — Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., p. 57. — Ressources minérales des Indes néerlandaises, p. 118. — Note sur un minéral de la province de Québec contenant du radium, par J. Obalski, p. 131. — Importation des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc, en France, p. 137. — Exportation française des minerais, métaux rares, houilles, bitumes, pétroles, etc., p. 137. — Gisements de minerai de fer en Finlande, p. 164.
Mines. — Les industries minières et métallurgiques de la Russie méridionale, par M. H. L. Geissel, p. 20. — Notes minières de Chine, p. 51. — Les mines de Terre-Neuve, p. 72. — Les mines au Pérou, p. 104. — Le Murchison Goldfield en Australie Occidentale, p. 167.

N

Nickel. — Les mines de nickel de l'Ontario septentrional, par M. A. Mc. Charles, p. 35.
Nitrates. — Gisements de nitrates en Tunisie, p. 119.

O

Or. — L'extraction de l'or au Transwaal, par M. Thomas Haigt Legget, p. 3. — Les gisements d'or d'Arizona, par M. Joseph Hyde Park, p. 19. — Extraction de l'or dans la République de l'Equateur, p. 38. — L'or obtenu par le procédé au cyanure, p. 72. — Traitement des concentrés sur le Rand, par H. S. Denny, p. 83 et 99. — Guyane anglaise ; Industries de l'or, du diamant et industries forestières, p. 118.

P

Parfums. — Importation de parfumerie, savons de toilette, poudres dentifrices, eaux capillaires au Mexique, p. 123. — Importation de parfumerie au Siam, p. 151.
Pétrole. — L'industrie du pétrole d'Echigo, p. 7. — Industrie de l'huile minérale en Allemagne, p. 119. — Production de pétrole à Formose, 169.
Phosphates. — Découverte de dépôts de phosphates dans l'Australie du Sud, p. 153.
Plomb. — Les mines de plomb et d'arsenic dans les Pyrénées, p. 41.
Potasse. — La potasse dans le district de Hambourg, p. 24. — L'industrie de la potasse en Allemagne, p. 38.
Poudre à canon. — Sur le plus vieux document dans l'histoire de la poudre à canon, par M. Oscar Guttmann, p. 163.
Produits chimiques. — Importation des produits chimiques en France, p. 53. — Exportation des produits chimiques français, p. 53. — Importation des produits chimiques en France, p. 133. — Exportation des produits chimiques français, p. 133.
Produits médicinaux. — Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France, p. 59. — Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 59. — Importation des substances propres à la médecine et à la parfumerie en France, p. 139. — Exportation française des substances propres à la médecine et à la parfumerie, p. 139. — Importation de produits pharmaceutiques en Norvège, p. 168. — Plantes médicinales chinoises, p. 168.

R

Radium. — Radium, p. 170.

S

Savon. — La fabrication du savon en Russie, p. 132.
Sel. — Production de sel, d'ammoniaque et de sulfate de cuivre en 1901, p. 150.
Société industrielle. — Société industrielle du Nord de la France, p. 101.
Soude. — Les gisements de soude, par M. V. Seymour Bryant, p. 87.
Sucre. — La production sucrière en Allemagne, p. 8. — Le sucre au Japon, p. 11. — Le sucre à Livourne, p. 25. — L'industrie du sucre de betterave en Danemark, p. 25. — Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France, p. 58. — Exportation française des sucres bruts et raffinés, p. 58. — Les droits sucriers dans l'Inde anglaise, p. 68. — Le sucrage de la vendange, les fraudes et les moyens de les combattre, par M. de Boysson, p. 67. — Charbons employés en sucrerie, par E Saillard, p. 103. — Importation des sucres bruts raffinés et des mélasses en France, p. 138. — Exportation française des sucres bruts et raffinés, p. 138.
Sulfate d'ammoniaque. — Le marché anglais de sulfate d'ammoniaque en 1901, p. 9.
Sulfate de soude. — Découverte de gisements de sulfate de soude dans le Golfe de Karabugaz sur la Mer Caspienne, p. 150.

T

Tabac. — La culture du tabac dans le Caucase, p. 119.
Teintures. — Importation des teintures et tanins en France, p. 55. — Exportation française des teintures et tanins, p. 55. — Importation des teintures et tanins en France, p. 135. — Exportatisn française des teintures et tanins, p. 135.
Térébenthine. — Production de térébenthine aux Etats-Unis, p. 183.
Thorium. — Le thorium à Ceylan, p. 118.

U

Uralite. — Uralite, p. 121.

V

Vanille. — Culture de la vanille dans l'Afrique orientale allemande, p. 39.
Verre. — Fabrication du verre en Autriche et en Allemagne, p. 116.
Vin. — L'industrie vinicole en Italie, p. 165.

TABLE DES AUTEURS

Antenorid (John), p. 115.
Boysson (de), p. 67.
Bryant (V. Seymour), p. 87.
Charles (A. Mc), p. 35.
Denny (H. S.), p. 83 et 99.
Geissel (H. L.), p. 20.
Guédras (M.), p. 147.
Guttmann (O.), p. 163.
Haight Legget (T.), p. 3.
Hyde Park (J.), p. 19.
Kershaw (J. B. C), p. 69.
Lunge (G.), p. 72.
Obalski (J.), p. 131.
Saillard (E), p. 103.
Ulke (T.), p. 52.
Wilbur C. Knight, p. 51.

